



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

W1

AN

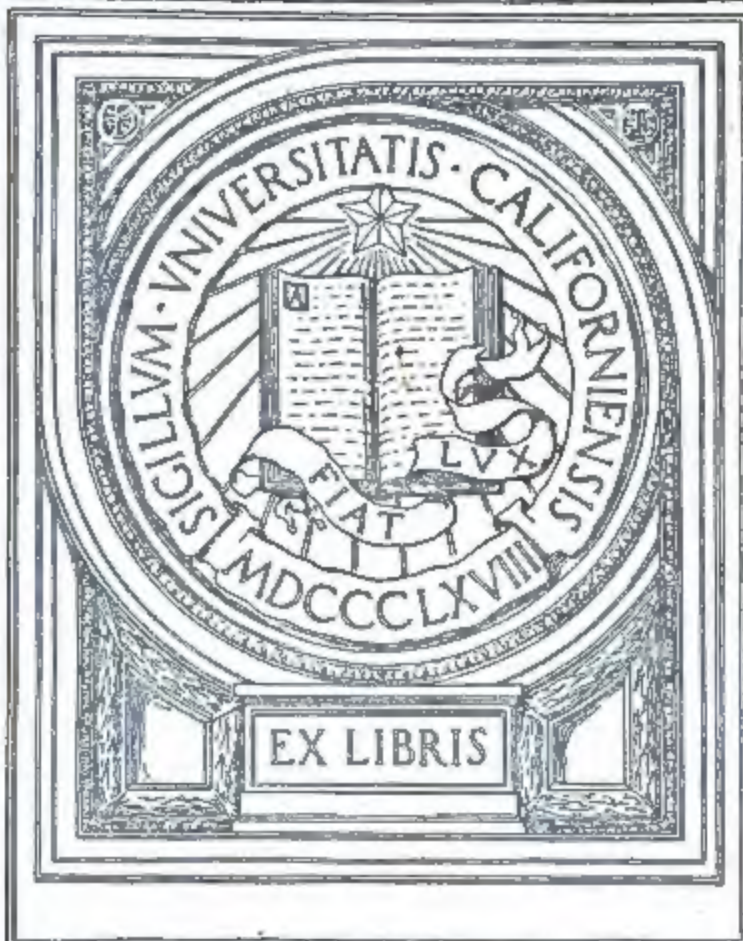
327E

UC-NRLF



8 3 729 851

UNIVERSITY OF CALIFORNIA
MEDICAL CENTER LIBRARY
SAN FRANCISCO



302. 2

ANNALES ET REVUE
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

30- 2

ANNALES ET REVUE
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE L. BARNEOUD & C^{ie}

ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie et à la Biologie

ET

REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

RÉUNIES

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du Répertoire de pharmacie.

COLLABORATEURS :

BAYRAC.
M. BOYMOND.
CAMPREDON.
CLUSS.
H. CORMINBŒUF.
DEJONGHE.
ED. DELLE.
A. DOMERGUE.
F. DUPONT.
FRADISS.

CH. FRANCHE.
GAROLA.
GESCHWIND.
A. GIRARD.
ED. GOUTAL.
F. JEAN.
G. A. LE ROY.
L. LÉVY
LINGRAND.
MAGNIER de la SOURCE

MENOZZI.
MERCIER.
A. MIGNOT.
DE MOLINARI.
MONTPELLIER.
PELLET.
PEYTOUREAU.
PORTES.
POZZI-ESCOT.
DE ROCHEFONTAINE.

SCHIRMER.
SELLIER.
SIDERSKY.
SOREL.
TRILLAT.
P. TRUCHOT.
VANDEVYVER
VICARIO.
WILLENZ.
WOLFF.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

*Chimiste-expert des Tribunaux de la Seine,
Ancien Chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris.*

HUITIÈME ANNÉE — TOME HUITIÈME

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1903

ERRATA

Dans l'article de M. Juan Fages, qui a paru dans le numéro de juillet, p. 252, il y a lieu de faire les corrections suivantes :

Page 252, 7^e ligne de l'article, au lieu de : *en amenant le liquide à 2 volumes différents*, lire : *avec 2 volumes différents du liquide primitif*.

Page 252, 15^e ligne de l'article, au lieu de : Soient $\frac{V'}{2}$, $V \frac{y}{2}$ et $V - \frac{y}{2}$, lire : Soient $\frac{V'}{2}$, V , $\frac{y}{2}$ et $V - \frac{y}{2}$.

Page 253, 4^e ligne du 2^e paragraphe, au lieu de : *En remplaçant $p - p'$ par ces valeurs*, lire : *En remplaçant p et p' par ces valeurs*.

Page 253, 3^e ligne du 5^e paragraphe, au lieu de : *avec les filtratum, dont les volumes sont dans les deux cas V et V' , a et F les facteurs correspondant au corps*, lire : *avec un volume de filtratum a , dans les deux cas, et F le facteur correspondant au corps*.

Page 255, 2^e ligne du dernier paragraphe, au lieu de : *n , n' et F représentant les mêmes valeurs*, lire : *n , n' , a et F représentant les mêmes valeurs*.

Page 256, 5^e ligne, au lieu de : *le chiffre trouvé dans ce cas est alors trop faible*, lire : *le chiffre trouvé dans ce cas est trop fort*.

Page 256, 18^e ligne, au lieu de l'égalité :

$$n - p(V - y) = 2 \left(n - p'V - \frac{y}{2} \right)$$

lire :

$$n - p(V - y) = 2 \left[n - p' \left(V - \frac{y}{2} \right) \right]$$

Dans l'article de M. Leys. p. 287, 11^e ligne, au lieu de : *tandis que la fraction comprise dans le volume total de liquide renfermé dans l'étui et l'allonge au moment où le siphon va couler représente la raison*, lire : *tandis que la raison est représentée par une fraction dont le numérateur est le volume du liquide de l'étui et le dénominateur est le volume total du liquide contenu à la fois dans l'étui et l'allonge*.

ANNALES ET REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1903.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le pouvoir calorifique de la houille,

Par M. GOUTAL.

La détermination du pouvoir calorifique de la houille se fait, soit à l'aide de calorimètres perfectionnés, dont le plus répandu dans la pratique industrielle est l'obus Mahler (1), dérivé de la bombe calorimétrique de M. Berthelot, soit par l'emploi de formules empiriques utilisant les chiffres fournis par l'analyse élémentaire (2) ou par des essais chimiques spéciaux (3).

Les mesures calorimétriques faites au moyen de l'obus Mahler nous ont souvent donné de grands écarts entre les pouvoirs calorifiques réels et ceux qui sont calculés à l'aide des formules proposées jusqu'à ce jour. Nous avons donc abandonné successivement toutes ces formules comme inexactes ou comme basées sur des déterminations délicates et compliquées.

Cependant, la fixation, par simple calcul, du pouvoir calorifique d'un charbon nous paraissant présenter un certain intérêt industriel, nous avons cherché à établir une relation entre ce pouvoir calorifique et les résultats fournis par l'essai des combustibles, tel qu'il se pratique habituellement, c'est-à-dire par calcination, incinération et dessiccation, pour déterminer le carbone fixe, les matières volatiles, les cendres et l'humidité.

Dès l'année 1896, nous proposons une formule basée sur les quelques données que nous possédions à ce moment (*Annales de chimie analytique*, 1896, p. 169).

Deux ans plus tard, M. de Paepe modifiait un peu notre formule et conseillait son emploi dans des limites plus étendues que celles que nous avions fixées auparavant (*Bulletin de l'Association belge des chimistes*, novembre 1898).

Depuis cette époque, nous avons multiplié les déterminations comparatives, et, après avoir étudié plus de 600 échantillons d'ori-

(1) *Comptes rendus*, 30 novembre 1891.

(2) Formules de Dulong, Scheurer-Kestner, Cornut, Ser, Gmelin, etc.

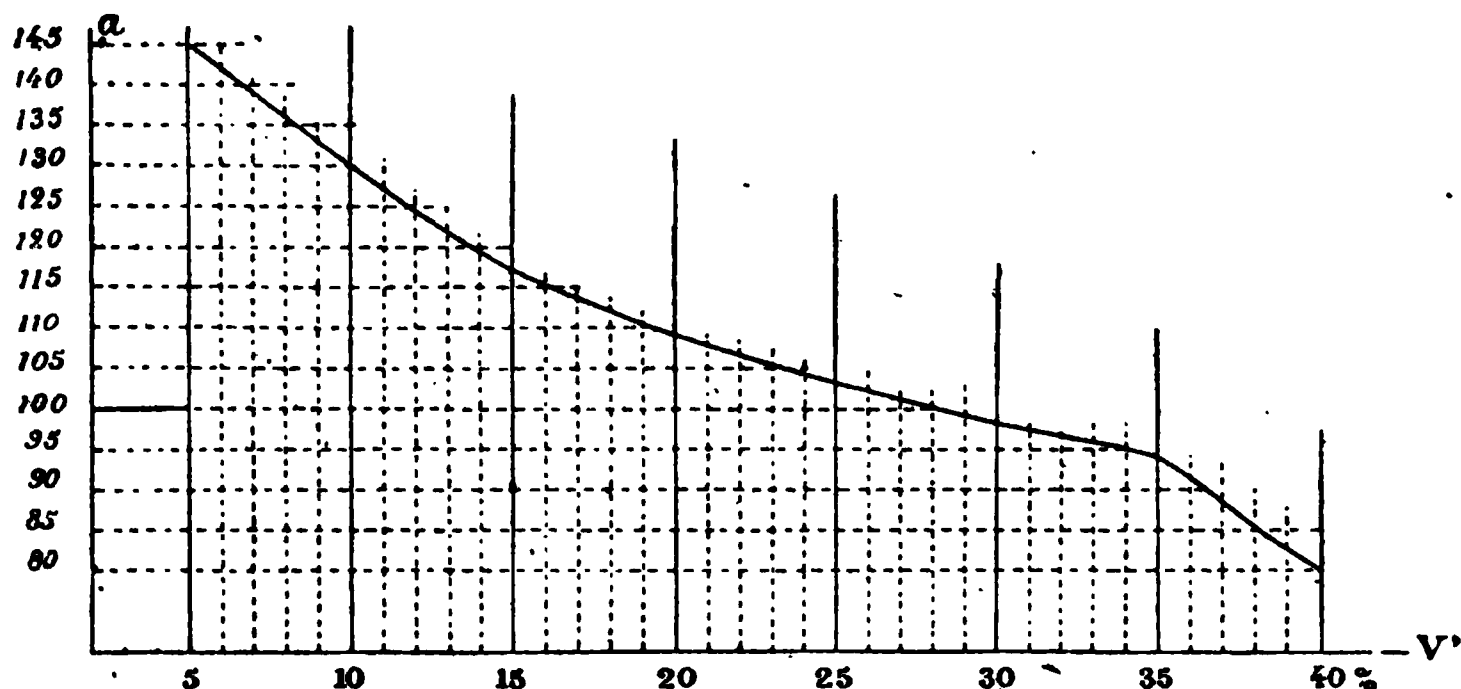
(3) Essai à la litharge de Berthier.

JANVIER 1903.

gines diverses, nous avons pu nous convaincre que le pouvoir calorifique de la houille peut être obtenu d'une façon suffisamment approchée pour la pratique industrielle, à l'aide de la formule suivante :

$$P = 82 C + a V.$$

Dans cette formule, P représente le pouvoir calorifique cherché, C la proportion en centièmes du carbone fixe, V celle des matières volatiles et a un multiplicateur variable, fonction de la teneur en matières volatiles V' du combustible supposé pur, c'est-à-dire sans eau ni cendres $\left(V' = 100 \frac{V}{C + V}\right)$.



Pour fixer expérimentalement la valeur du coefficient a dans le cas des différents combustibles, nous avons tracé une courbe représentative résultant de nos nombreux essais. Cette courbe est construite en prenant pour abscisses les teneurs en matières volatiles V' , et pour ordonnées les valeurs correspondantes de a , déduites des combustions calorimétriques.

Pour les teneurs en matières volatiles de

5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 38 et 40 pour 100,

le coefficient a prend successivement les valeurs

145^{cal.}, 130^{cal.}, 117^{cal.}, 109^{cal.}, 103^{cal.}, 98^{cal.}, 94^{cal.}, 85^{cal.} et 80^{cal.}

Dans le cas des anthracites, a est représenté par une constante égale à 100^{cal.}, et la formule devient $P = 82 C + 100 V$.

Prenons comme exemple de calcul, la houille grasse de Singles (Puy-de-Dôme), donnant à l'analyse les résultats suivants :

Carbone fixe.....	61,59 = C
Matières volatiles...	30,81 = V
Cendres	6,64
Humidité	0,95
Total....	<u>100,00</u>

Les matières volatiles de ce combustible supposé pur seraient:

$$V' = 100 \frac{V}{C + V} = 100 \frac{30,81}{61,59 + 30,81} = 33,35$$

Nous reportant à la courbe ci-jointe, nous trouvons, comme valeur correspondante de a , 95 calories.

Portons cette valeur, ainsi que celle de C et de V , dans notre formule, nous obtenons :

$$P = 82 \times 61,59 + 95 \times 30,81 = 7.977 \text{ cal.}$$

La combustion directe dans le calorimètre nous indique, pour le même échantillon, 7.995 calories.

En calculant ainsi le pouvoir calorifique d'une houille, l'erreur d'appréciation dépasse rarement 1 pour 100 de la valeur réelle; néanmoins, elle devient supérieure à 2 pour 100 pour quelques anthracites et quelques houilles ligniteuses ou oxydées dont le calorimètre seul permet l'étude.

Il est donc préférable de réserver l'emploi de notre formule aux combustibles dont les matières volatiles V' sont comprises entre 5 et 35 pour 100.

Les éléments servant de base au calcul doivent, d'ailleurs, être fixés de la manière suivante :

Humidité. — On opère sur le charbon en poudre, dont on chauffe 2 gr. à l'étuve à 110 degrés pendant une heure, dans un petit tube à essai préalablement taré. Une pesée après une nouvelle chauffe d'une demi-heure ne doit plus indiquer de variations.

Matières volatiles. — On opère sur 2 gr. de charbon, qu'on sèche pendant une heure à l'étuve dans un creuset de platine taré qui est muni de son couvercle et qu'on place au milieu de la flamme d'un bec Berzélius ou d'un fort bec Bunsen. La chauffe doit être maintenue pendant une minute encore après l'instant où toute flamme a disparu entre le creuset et son couvercle. Refroidir rapidement dans un dessiccateur et peser dans le creuset fermé. Deux essais faits dans mêmes conditions ne doivent pas différer de plus de 0.3 pour 100.

Cendres. — On opère au moufle, par combustion lente, dans une capsule de platine.

La distillation de la houille étant représentée par une réaction complexe très peu exothermique et n'entraînant, par conséquent, qu'une faible perte des calories disponibles (1), la courbe ci-

(1) MAHLER, *Comptes rendus*, 14 décembre 1891.

dessus, qui donne, à poids constant (10 gr.), le pouvoir calorifique α des matières volatiles V' , permet de constater que ce pouvoir calorifique décroît régulièrement en allant de l'an-thracite au lignite.

Observons encore que le pouvoir calorifique des anthracites purs est, en moyenne, de 8.250 calories; que celui des houilles anthraciteuses ($V' = 5$ à 10 pour 100) est de 8.550 calories et qu'il atteint un maximum, 8.700 calories, pour les charbons dont V' est compris entre 10 et 30 pour 100. Le pouvoir calori-fique des houilles augmente donc à mesure que décroît celui de leurs matières volatiles, jusqu'à la teneur limite de 30 p. 100, à partir de laquelle le pouvoir calorifique des combustibles na-turels et celui de leurs matières volatiles diminuent concurrè-m-ment.

Procédé de dosage de la glycérine dans le vin,

Par M. A. TRILLAT.

Ce procédé repose sur la propriété que possède l'éther acétique, débarrassé de ses impuretés, de dissoudre la glycérine dans une proportion d'environ 9 p. 100 à la température ordinaire, à l'exclusion des autres éléments contenus dans l'extrait sec d'un vin.

Parmi les nombreuses méthodes préconisées pour le dosage de la glycérine, basées, les unes sur l'extraction directe du pro-duit par divers dissolvants, les autres sur l'entraînement de la glycérine et son évaluation par voie colorimétrique, celle qui donne les résultats les plus constants consiste dans l'extraction par le mélange éthéro-alcoolique que tous les chimistes connais-sent, mais la glycérine extraite par ce procédé est très impure : c'est ainsi qu'un vin, traité avec tous les perfectionnements apportés à cette méthode, a donné une glycérine qui, à l'analyse a fourni les chiffres suivants :

	Glycérine extraite	Théorie
	—	—
Carbone	42	39,13
Hydrogène	9,10	8,70
Oxygène (par diff.) . . .	48,90	52,17
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Ce n'est pas tout : la glycérine ainsi extraite laisse un résidu minéral relativement considérable, qu'on peut évaluer de 5 à 12 p. 100 de son poids.

Il est facile de se rendre compte, par expérience, de la cause

de ces résultats. L'alcool, même absolu, dissout, à la faveur d'une très petite quantité de glycérine, certaines matières extractives et une notable proportion de sels minéraux ; la présence de l'éther ne fait qu'amoindrir ces inconvénients, sans les supprimer. Il en résulte que, quelles que soient les proportions du mélange éthéro-alcoolique, on obtient toujours un produit impur d'aspect jaunâtre, à peine édulcoré, et dont la composition est très éloignée de celle de la glycérine. L'emploi de l'éther acétique, dans certaines conditions déterminées, supprime ces inconvénients.

Description de la méthode. — On mesure 50 cc. de vin et on les verse dans une petite capsule en argent placée au bain-marie. On évapore avec précaution, à une température d'environ 70 degrés, les $\frac{2}{3}$ à peu près du liquide. A ce moment, on ajoute dans la capsule 5 gr. de noir animal pulvérisé ; on mélange intimement avec le résidu, et l'on continue d'évaporer jusqu'à siccité complète. Le résidu, après refroidissement, est broyé dans un mortier avec 5 gr. de chaux vive. Le mélange se présente alors sous forme d'une poudre grise, ne s'agglutinant pas et n'adhérant pas aux doigts. Cette poudre est placée dans un flacon et fortement agitée, pendant quelques minutes, avec 30 cc. d'éther acétique desséché et débarrassé d'alcool. On filtre en décantant et en ayant soin de repasser les premières portions du liquide, qui entraîne un peu de chaux au début, et l'on recommence une deuxième fois le même traitement. On obtient ainsi un liquide absolument clair (1), contenant en dissolution la totalité de la glycérine, qu'il s'agit maintenant de séparer. Dans ce but, l'éther acétique est évaporé en plusieurs fois dans une capsule tarée, semblable à celles dont on se sert pour les extraits de vin, d'abord au bain-marie, pour chasser la plus grande partie de l'éther acétique, puis à l'étuve à 60 degrés jusqu'à poids constant (1 heure et demie environ).

Il reste à peser la capsule munie de son couvercle et à évaluer par différence le poids de la glycérine, en prenant les précautions que nécessite la grande hygroscopicité du résidu.

La glycérine ainsi obtenue est à peine colorée en jaune paille ; elle a un goût franchement sucré ; ce résultat n'est donné par aucune autre méthode.

(1) L'addition d'éther ordinaire dans la solution de glycérine la précipite immédiatement et complètement. J'ai utilisé pendant quelque temps cette propriété pour doser volumétriquement la glycérine. Mais, pour le vin, j'ai reconnu que cette méthode n'offre aucun avantage sur la méthode pondérale.

La combustion d'une glycérine extraite d'un vin traité par cette méthode a donné les chiffres suivants :

Carbone	38,86
Hydrogène	8,62
Oxygène (par différence).	52,52

Le résidu minéral n'atteint pas 1 pour 100 du poids de la glycérine ; on peut le négliger dans les cas ordinaires.

L'éther acétique doit être soigneusement déshydraté et débarrassé, par distillation, de l'alcool qu'il contient presque toujours comme impureté.

La chaux en poudre a pour but d'enlever les dernières portions d'humidité et de neutraliser l'acidité de l'extrait. Dans mes essais, j'ai constaté que la chaux vive (1), dans les conditions où elle est employée, n'exerce aucune action chimique sur la glycérine. Il est nécessaire d'opérer en l'absence complète d'humidité.

Si l'on a plusieurs dosages de glycérine à effectuer, on peut récupérer facilement, par la distillation, les 2/3 de l'éther acétique employé.

Je me sers, depuis quelques années, de cette méthode pour évaluer la glycérine dans les vins, même dans ceux qui sont glucosés à 30 gr. par litre. Elle présente l'avantage sur les autres procédés d'être d'une exécution rapide, en permettant d'isoler le produit à doser à un degré suffisant de pureté.

Détermination de la valeur boulangère des farines de blé au moyen du gliadimètre,

Par M. E. FLEURENT,
Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

Au cours des études que j'ai poursuivies dans ces dernières années, j'ai montré l'influence que joue, sur la valeur boulangère des farines de blé tendre, les variations de proportions des deux principes constituants du gluten : gliadine et gluénine.

Les idées que j'ai répandues à ce sujet ont fait un chemin rapide dans le monde meunier de France et des pays étrangers, notamment en Allemagne, en Angleterre et aux Etats-Unis. Mais, pour que ces idées puissent recevoir leur application pratique, il était nécessaire de modifier la méthode d'analyse quantitative

(1) Divers autres déshydratants, tels que le chlorure de calcium, le carbonate de potasse, la baryte, le sulfate de chaux, ont été essayés. Ces produits ont donné de moins bons résultats que la chaux vive.

que j'ai fait connaître en même temps. En effet, si cette méthode est d'une application facile dans les laboratoires scientifiques, elle ne permet pas, à cause du temps nécessaire et des soins particuliers qu'elle exige, soit le contrôle régulier du travail de l'usine, soit l'examen rapide du blé allant à la mouture.

Pour répondre aux exigences légitimes de l'industrie meunière, j'ai dû rechercher une méthode plus simple et plus rapide, capable, de donner des résultats possédant l'exactitude désirable dans ce genre d'opérations. Cette exactitude n'a pas besoin d'être absolument rigoureuse : la pratique montre, en effet, qu'il faut atteindre 1,5 à 2 p. 100 de différence dans les proportions de gliadine contenue dans le gluten, pour que l'œil de l'expert puisse nettement apprécier la différence qui se manifeste dans la tenue du pain terminé.

J'ai pensé que la solution de cette question pourrait être donnée par la mesure de la variation de densité que font subir, à une liqueur alcoolique de degré convenable, des proportions différentes de gliadine dissoute.

Cette dissolution devant être opérée, pour aller plus vite, non plus sur le gluten extrait, mais sur la farine elle-même, il y avait lieu, avant tout, de se rendre compte de l'influence que peuvent exercer, sur la valeur des chiffres obtenus, certaines causes qu'il est facile de prévoir.

Parmi ces causes apparaît, en premier lieu, la variation de la densité même de la gliadine, suivant les diverses variétés de blé dont on l'extrait. Je me suis assuré que cette densité, variant de 1,360 à 1,380, ne pouvait, dans les conditions où je me suis placé, apporter, dans les cas extrêmes, que des variations de poids comprises entre deux et quatre dixièmes de milligramme par centimètre cube de liqueur, c'est-à-dire insensibles à l'appareil densimétrique.

Une autre cause d'erreur réside dans les substances étrangères dissoutes en même temps que la gliadine : ces substances sont les sucres et les matières minérales. Or, l'expérience montre que 100 cc. d'alcool à 70°, mis en présence des quantités extrêmes (20 gr. à 50 gr.) de farine blanche nécessaires au dosage, dissolvent le même poids de matières minérales, soit 30 milligr. ; d'autre part, les analyses faites sur un grand nombre de variétés de blé prouvent que les proportions de glucose et de saccharose contenues dans les farines oscillent autour de 1,5 p. 100 ; ce n'est qu'exceptionnellement qu'on les voit descendre à 1 p. 100 ou atteindre 2 p. 100. Il suit de là que, les proportions de matières dissoutes en même temps que la gliadine étant sensiblement constantes, il

ne saurait, de leur fait, s'introduire des causes d'erreur sensibles dans la prise de la densité.

Il y a également lieu de tenir compte de la cong lutine, 1 p. 100 environ, qui, pesée en même temps que la gliadine dans l'ancienne méthode, ne l'est pas lorsqu'on emploie l'alcool sans alcali, dans lequel elle est insoluble.

L'erreur la plus sensible est celle qu'apportent les variations d'humidité de la farine; mais il est facile d'y remédier en établissant l'appareil densimétrique pour un degré moyen d'humidité, soit 14 p. 100; dans ces conditions, les farines les plus humides (16 p. 100) étant celles qui, parce qu'elles sont généralement moins riches en gluten, apportent la cause d'erreur la plus grande, celle-ci, néanmoins, ne dépasse jamais 0,6 pour des teneurs en gliadine variant de 55 à 85 p. 100.

Ce qui précède étant établi, je me suis rapidement rendu compte que la solution à employer correspond à la mise en contact avec l'alcool d'une quantité de farine correspondant à 5 gr. de gluten sec pour 150 cc. de liquide. Puis, à l'aide des formules connues, et en opérant avec des solutions de gliadine à titre déterminé, j'ai calculé les dimensions d'un aéro mètre à poids constant, que j'ai gradué ensuite par comparaison, en employant, pour le dosage de la gliadine, la méthode pondérale anciennement décrite.

L'appareil, dit *gliadimètre* (1), est gradué à la température de 20 degrés. Il porte deux séries de divisions partant d'un zéro commun. Celle qui remonte vers la partie supérieure de la tige sert à la préparation de l'alcool, qui doit marquer 74° à la température de 20 degrés (division 3,7 de l'appareil); celle qui redescend vers le bas sert à la prise de densité de la solution de gliadine.

Voici comment on opère pour préparer cette solution :

On dose d'abord le gluten sec dans la farine; on pèse ensuite une quantité de farine correspondant à une quantité de 5 grammes de gluten sec; on place cette farine dans un flacon et l'on y ajoute 150 cc. de l'alcool au titre indiqué plus haut; on bouche solidement le flacon et on le place dans un appareil à agitation mécanique; l'agitation ayant été maintenue pendant 2 heures et demi, on laisse reposer jusqu'au lendemain; on décante alors la solution alcoolique, et l'on en prend très exactement la température et la densité au moyen du gliadimètre.

Une table, qui est jointe à l'appareil et qui porte des corrections pour les températures comprises entre 18 à 22 degrés,

(1) Cet appareil est construit par M. Dessaignes, 19 rue Rollin, à Paris.

donne directement la quantité de gliadine contenue dans 100 parties de gluten sec de la farine mise à l'essai.

Cet appareil est utilisé, depuis deux ans, dans une cinquantaine de minoteries françaises et étrangères, ainsi qu'au laboratoire d'essais créé par l'Association des meuniers allemands à l'Université de Berlin, et il a donné partout des résultats excellents.

Recherche de l'huile de résine dans les huiles minérales,

Par M. G. HALPHEN.

En 1898, j'ai fait connaître (1) le résultat des essais que j'avais entrepris pour doser, dans les matières organiques, le brome d'addition, en utilisant les propriétés de l'acide phénique.

Au cours de ces essais, j'avais noté un certain nombre de phénomènes, spécialement des colorations, qui me semblaient pouvoir être utilement appliquées en analyse. Parmi celles-ci, celle que donne l'huile de résine est particulièrement belle et intense, et peut servir fréquemment à faire découvrir sa présence.

Toutefois, comme, dans les mêmes conditions d'expérience, la plupart des huiles végétales et quelques huiles animales donnent, bien qu'à un degré infiniment moindre, des réactions colorées se rapprochant plus ou moins de celle de l'huile de résine, je me borne à indiquer qu'elle peut être encore employée dans de nombreux cas (à condition d'opérer comparativement et d'avoir un peu d'expérience) et qu'elle sera d'un bon secours pour faire découvrir l'huile de résine mélangée aux huiles minérales, même à une dose inférieure à 10 p. 100.

Lorsque, dans une solution d'huile dans le tétrachlorure de carbone ou l'éther de pétrole, on verse assez de brome (dissous dans les mêmes véhicules) pour que celui-ci soit en léger excès, et qu'on ajoute à la liqueur une solution d'acide phénique absolu dans le tétrachlorure de carbone, il se produit, avec les huiles de résine et selon les conditions de l'expérience, d'intenses colorations pourpres ou violettes, tirant plus ou moins sur le bleu. Avec les huiles minérales, on n'observe que des colorations brunes, ayant à peine un reflet violacé. La présence de l'eau ou de l'alcool empêche la réaction colorée de se produire ou contribue à la faire disparaître. Les substances qui la provoquent parais-

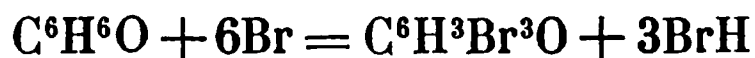
(1) *Revue de physique et de chimie*, p. 84.

sent être les mêmes qui, dans l'huile de résine et dans les huiles grasses, donnent la réaction de Liebermann.

En effet, si, avant d'effectuer l'essai, on dissout l'huile dans l'éther de pétrole et qu'on la traite par l'acide sulfurique à 66°, la couche éthérée, décolorée au noir et filtrée, donne encore la réaction à l'acide phénique, alors même que, comme c'est le cas quand on utilise les huiles grasses, il ne reste plus de proportions appréciables d'acides gras.

Si, au lieu d'opérer sur l'huile elle-même, on met en œuvre le résidu de l'évaporation d'alcool à 95° ayant été agité avec cette huile, on obtient des colorations plus marquées, attestant le passage dans l'alcool de la substance active, propriété qu'on peut utiliser lorsque, dans certains cas, on veut augmenter l'intensité de la réaction.

Il n'est pas indifférent d'employer les deux réactifs dans un ordre quelconque, bien qu'on obtienne finalement le même résultat avec des intensités moindres. Contrairement à ce qu'on pourrait supposer, le phénomène n'est pas dû uniquement à la présence de l'acide bromhydrique naissant, résultant de la réaction :



réaction assez comparable à celle qu'on pourrait attribuer au tétrabromure d'étain, qui, lui aussi, donne des réactions colorées avec l'huile de résine ; car si, au lieu d'employer l'acide phénique, on utilise l'essence de térébenthine, fournissant également beaucoup d'acide bromhydrique, on n'obtient aucune réaction.

Il est indispensable que le brome réagisse sur le phénol en présence de l'huile ou de ses dérivés bromés. Si, en effet, on remplace le phénol par le tribromophénol et qu'on fasse ensuite agir ou non l'halogène lui-même, il n'y a aucune coloration.

Enfin, toutes les fonctions phénoliques ne semblent pas devoir jouir des mêmes propriétés ; un essai fait avec une solution de résorcine, au lieu et place du phénol, a fourni un résultat négatif. Les meilleures conditions d'expérience sont les suivantes :

Mode opératoire. — Dans une capsule de porcelaine de 25 à 50 cc., on place une seule goutte de l'huile à essayer ; on verse dessus environ 2 cc. d'un réactif composé de 1 volume d'acide phénique *cristallisé* préalablement fondu et de 2 volumes de tétrachlorure de carbone. On agite avec un agitateur, afin de déterminer la dissolution de l'huile, puis on imprime au liquide un mouvement de rotation tel qu'il permette de mouiller, presque sur toute sa hauteur, la paroi de la capsule. On prend

maintenant un flacon contenant : tétrachlorure de carbone 4 volumes, brome 1 volume, et on l'incline de telle façon que les *vapeurs* (mais non le liquide) viennent tomber sur la paroi de la capsule presque au niveau du bord supérieur de celle-ci. Au fur et à mesure que ces vapeurs descendent, elles déterminent, tant à l'endroit où elles tombent que dans le voisinage, des phénomènes colorés qu'on rend uniformes, soit en déplaçant le flacon à brome le long de la paroi supérieure de la capsule, soit, plus simplement, en le tenant immobile et faisant simplement tourner la capsule autour de son axe vertical. Au bout de 5 à 10 secondes, les phénomènes sont développés. Ils peuvent être groupés en quatre classes :

I. Huiles donnant des réactions intenses. La couleur est :	Violet intense.	Huile de résine.
	Carmin mélangé de bleu pur ou de violet intense.	Huile de résine. Huile de bois de Chine. Cette dernière donne souvent, en outre, des teintes vert émeraude.
II. Huiles donnant des réactions bien marquées, mais peu intenses.	Carmin pur ou virant uniformément au violet à peine indiqué.	Huile d'animaux marins.
	Carmin.	Huiles animales. Arachide (irrégulier). Beurre de karité. Suintine. Beurre de vache.
III. Huiles donnant deux zones colorées, la supérieure plus ou moins violette, et l'inférieure d'un beau bleu, mais peu intense.	Lin. Chênevis.	
IV. Huiles donnant des réactions très faibles ou de nuance mal définie.	En général, toutes les autres huiles végétales.	

Voici les résultats obtenus :

NATURE DES HUILES :

Non siccatives et demi-siccatives.

Ricin	Teinte neutre à peine marquée.
Olive à bouche.	—
Olive de Smyrne pour graissage	Teinte neutre à peine violacée.
Arachide blanche ancienne.	— à peine violacée.
— — — — —	— carmin, nette et bien indiquée.
— jaune	— neutre et très faible.
Coton jaune.	— carmin faible, trace de violet.
— démargariné	— à peine carminée.
— non démargariné	— à peine violacée.
Sésame	— neutre, légèrement orangé.
—	— — à peine violacée.
Colza	— légèrement brun rosé.

D'animaux terrestres.

Pieds de bœuf sans marque.	Teinte carmin, très nette.
— de mouton (Artus).	— carmin, légèrement violacée.
— de mouton	— carmin, virant assez vite au violacé.
— de cheval blanche.	— légèrement carmin.
Cheval de boucherie.	— carmin, légèrement violacé.

Siccatives.

Œillette	Teinte légèrement violette.
Noix industrielle	— rose violacé sale.
— à bouche.	— à peine violacée.
Lin	— à peine violacée, zone infér. bleu net.
— de 1895.	— — —
—	— — —
Chênevis.	— — —

Bois de Chine	} Colorations très puissantes, faites de violet, de bleu, de rouge et parfois de vert. Dès que l'action du brome cesse, les couleurs se détruisent, en passant successivement au bleu, au vert et à la teinte neutre à peine violacée.
— en partie oxydée, à aspect cristallisé.	

D'animaux marins.

Spermaceti D = 0,879	Teinte carmin foncé, assez puissante.
— D = 0,880	— — —
— jaune.	— — —
Phoque	— puissante.
— de Russie (1900).	— puissante, légèrement violacée.
Baleine Holter (1900).	— tirant légèrement au violet.
Foie de morue officinale.	— puissante.
— industrielle	— — —
(Acidité en SO ⁴ H ² — 2,41).	— — —
Foie de requin.	— — , légèrement violacée.
Poissons	— carmin pur et foncée.
Poissons du Japon (D=0,924).	— — légèrement violet.
Huile de suint (oléine)	— — sale pas très intense.
— d'œuf.	Opérer en solution très étendue. Coloration carmin, salie par du brun.

Minérales.

Huile de vaseline blanche	Rien.
— minérale à cylindre	Teinte grise à peine violacée.
— — — — —	— brune à peine violacée.
— minérale extra Spindle	— brun rougeâtre faible.
— de schiste d'Ecosse	— brun à peine violet.

De résine.

Huile de résine siccative (Capet).	Teinte violette foncée.
Huile de résine raffinée (Capet).	— — —
Huile de résine siccative.	Mélange de rouge et de bleu très intense.
— — — — —	— — —
— — blonde	Teinte violette foncée.
— — brune.	— — très foncée.
Huile de camphrier	Rougit très légèrement.

Graisses.

Beurre de karité.	Teinte carmin bien indiquée.
— de vache	— — pas très puissante.
Saindoux.	— — à peine orangée.
Suintine	— — peu puissante.

Entre autres applications, on remarquera que l'emploi de cette réaction permet de simplifier le procédé que j'ai indiqué pour reconnaître et distinguer les huiles d'animaux marins dans les mélanges (1). En effet, quand le réactif bromé aura indiqué la présence de ces groupes d'huiles, il suffira de faire intervenir le réactif phéniqué pour déterminer, dans la plupart des cas et avec une très grande rapidité, auquel des deux on a affaire (2).

Nouveau procédé d'assainissement des eaux par l'action combinée du peroxyde de fer et de l'oxyde hypochloreux (ferrochlore),

Par M. DUYK,

Chimiste au ministère des Finances et des Travaux publics de Belgique.

Avant-propos. — Le présent travail a pour objet l'étude d'un procédé économique qui assure, non seulement la stérilisation, mais aussi l'épuration de certaines catégories d'eaux superficielles, de rivières et de canaux, et des eaux dites de source, auxquelles un assez grand nombre d'agglomérations, pauvres en eaux naturellement pures, sont amenées à recourir pour assurer leur alimentation, et, en général, de toutes espèces d'eaux suspectées contenir divers résidus, avec leur cortège habituel de micro-organismes de toutes sortes.

Au nombre des moyens qui ont été proposés pour régénérer ces eaux de qualité inférieure, par l'amélioration de leurs propriétés organoleptiques, par la réduction ou mieux par l'anéantissement des germes microbiens qui y pullulent (3), particulièrement de ceux d'origine humaine, qui sont, en l'espèce, les seuls réellement redoutables (4), il y a lieu de mentionner la filtration

(1) *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 5 et 54.

(2) Nous sommes heureux de remercier MM. Capet, Ferdinand Jean et Livache, qui ont bien voulu mettre à notre disposition des échantillons d'huiles types.

(3) D'après M. le professeur Van Ermengen, le but qu'on doit s'efforcer d'atteindre, dans le traitement des eaux suspectes, est moins de détruire la totalité des microbes que renferment ces eaux, que de les débarrasser des germes pathogènes qui les rendent dangereuses (Van Ermengen, rapport sur le système Tindal à l'ozone).

(4) Les germes vulgaires de l'eau, y compris les bacilles communs de l'intestin, s'ils ne sont pas d'origine humaine, ne provoquent ni la fièvre typhoïde, ni le choléra (*Dr Malvoz 5^e Congrès d'hydrologie, de climatologie et de géologie de Liège*, p. 324 du Compte rendu).

biologique et les procédés basés sur des réactions chimiques par l'intervention de produits spéciaux anodins. Nous ne parlerons ici que pour mémoire d'autres méthodes faisant intervenir la chaleur, l'ozone, etc., méthodes qui sont excellentes par elles-mêmes, mais assez dispendieuses, et qui sont des méthodes de stérilisation et non d'épuration.

De ces procédés, seule la filtration au sable a donné les résultats les plus sérieux, et nous tenons à dire ici que c'est celui auquel nous nous rallierions entièrement si, dans les circonstances actuelles, il était à l'abri de tout reproche.

Ce système comporte, en effet, certains aléas, au nombre desquels il convient de signaler la difficulté d'assurer, au sein de la masse filtrante, sans compromettre, par la formation de fissures, l'homogénéité de celle-ci et notamment la stabilité de la couche superficielle organisée, laquelle joue, comme on sait, un rôle prépondérant dans l'acte de l'épuration, un aérage suffisant et d'autant plus indispensable que l'eau à épurer est plus riche en matières organiques d'origine animale et plus pauvres en germes *aérobies* minéralisateurs; en sorte que le procédé ne réussit pas toujours dans tous les cas.

Restent les moyens dits *chimiques*.

D'aucuns hésiteraient à en parler, tant ils ont été critiqués, parfois même plus passionnément qu'il n'est de mise en l'occurrence (1). Nous y reviendrons cependant, parce que nous estimons que la plus petite tentative, faite en vue de résoudre scientifiquement l'un des nombreux problèmes de l'hygiène, mérite de fixer l'attention des gens compétents et doit être discutée et jugée avec la plus grande modération.

Le procédé dont nous allons entretenir les lecteurs de ce Recueil est très simple dans son application et, par cela même, semble appelé à rendre quelques services dans certains cas. Il est basé sur l'action combinée de deux substances connues, qui ont naguère été expérimentées : le chlore ou les combinaisons oxygénées de ce corps, et le fer ou plus exactement les oxydes supérieurs de ce métal; une filtration, dont ces derniers, concurremment avec des éléments sableux grossiers, sont les supports, complète le système, apte à fournir ainsi, en grande quantité et à coup sûr, une eau satisfaisante sous tous les rapports.

(1) La chose est d'autant moins compréhensible que presque tous les procédés exigent l'intervention de produits chimiques; la filtration au sable n'est-elle pas souvent précédée d'un traitement au fer ou au sulfate d'alumine? L'ozone n'est-il pas lui-même un corps chimique dont les effets sont encore mal connus?

Le chlore, sous la forme d'acide chlorochlorique (dénommé inexactement peroxyde de chlore) a fait ses preuves en tant que microbicide (1), mais l'emploi de cette dernière substance n'a pas été sans présenter plusieurs inconvénients, au nombre desquels il convient de signaler les dangers de sa préparation et son prix de revient relativement élevé.

Le fer oxydé a déjà rendu de grands services à titre d'épurant et de clarifiant; nul n'ignore ni la propriété qu'il possède de se combiner à certaines matières organiques et même de les brûler partiellement, ni le mécanisme par lequel il peut éliminer un grand nombre de bactéries de l'eau, à laquelle, par le fait, il rend un aspect engageant et des propriétés gustatives satisfaisantes.

L'un et l'autre de ces produits ont été expérimentés isolément, et l'on n'avait jamais, que nous sachions, songé à les faire agir simultanément, de manière à communiquer au mélange qui en résulte un ensemble de propriétés ressortissant de chacun des deux en particulier. Nous avons pensé que, dans ces conditions, ils pouvaient servir de base à un procédé ayant le double mérite de détruire du même coup les deux grands facteurs de la pollution de l'eau : la flore microbienne et les matières qui la souillent, aussi bien les matières organiques que celles provenant de la décomposition de ces dernières.

Aperçu historique. — En ce qui concerne l'emploi du chlore, on a cherché de tout temps le moyen le plus pratique et en même temps le moins coûteux de produire ce corps dans un état susceptible de faciliter le mélange intime avec l'eau à épurer.

Dans ces derniers temps, un certain nombre d'expérimentateurs se sont, dans cet ordre d'idées, adressés aux hypochlorites, composés facilement solubles, renfermant, comme on sait, sous un volume relativement restreint, de grandes quantités de chlore et d'oxygène disponibles, et que l'industrie fournit à bon marché.

C'est ainsi qu'en 1894, Traube préconisa l'emploi du chlorure de chaux pour la stérilisation en grand. D'après lui, 0 gr. 15 de chlorure de chaux, ajouté à 1 litre d'eau, débarrasse complètement cette eau des germes qu'elle contient; le contact doit être prolongé pendant dix minutes, au bout desquelles on peut, sans

(1) Le procédé de stérilisation de l'eau à l'aide du bioxyde de chlore a été appliqué à l'épuration de l'eau destinée à la consommation de la ville d'Ostende.

inconvenient, éliminer l'excès du produit chloré au moyen du bisulfite de chaux.

A la même époque, M. Bassenge s'est également occupé de la question, en s'attachant surtout à faire disparaître l'opalescence de l'eau ayant subi l'action de l'hypochlorite de chaux ; M. Lode (1) a donné, à ce point de vue, une recette permettant, selon lui, d'atténuer en partie, l'inconvenient précité : il additionne un litre d'eau à désinfecter de 0 gr. 25 de chlorure de chaux, ensuite de 0 cc. 294 d'acide chlorhydrique à 1, 124 D (25 p. 100 de HCl pur). Après une demi-heure de contact, il ajoute au mélange 0 gr. 30 de sulfite de soude.

MM. Hünermann et Deiler, respectivement médecin et pharmacien militaires (2) de l'armée allemande, reprenant une idée qu'avaient essayé de mettre en pratique six ans auparavant MM. Sickenberger et Kauffmann (3), ont expérimenté avec succès l'hypochlorite de soude. Ayant fait agir ce produit à une dose correspondant à 0 gr. 04 de chlore actif pour 1 litre d'eau, M. Hünermann a pu établir, en se basant sur de nombreux essais, que les bacilles de la fièvre typhoïde et du choléra, ainsi que le coli-bacille, étaient certainement détruits après une action prolongée de dix minutes. Les auteurs déclarent, au surplus, que l'action de l'hypochlorite de soude, par suite de la facile diffusion de cette substance au sein de la masse du liquide, est supérieure à celle du chlorure de chaux. Comme leurs devanciers, ils éliminent l'excès de produit chloré au moyen d'une quantité suffisante de sulfite sodique, ce qui a pour effet d'introduire, dans un litre d'eau, environ 0 gr. 15 de sulfate de soude, proportion relativement notable d'un corps non dépourvu d'action médicamenteuse.

Nous citerons pour mémoire un très intéressant travail de M. Malméjac sur le même sujet, paru dans le *Journal de pharmacie et de chimie* (t. XI, n° 8, 1900).

La propriété microbicide des hypochlorites est ainsi démontrée ; sous ce rapport, les différentes méthodes entrevues, outre qu'elles présentent un intérêt théorique, sont à même de rendre quelque service aux armées en campagne, aux équipages des navires, aux explorateurs, dans les cas où l'on ne dispose que d'eaux de qualité suspecte, devant être, avant tout, rendues bactériologiquement inoffensives ; mais, dans les conditions ordinaires, il n'en saurait être de même ; en effet, ces procédés, tels qu'ils sont présentés, loin d'éliminer de l'eau les matières

(1) *Apoth. Zeitung.*, année 1899.

(2) *Deutsch. medicin. Wochenschr.*, 13 juin 1901.

(3) *Le Progrès du Caire*, 13, XII, 1894.

qui la souillent, lui communiquent, au contraire, une saveur et un aspect peu agréables.

Ce sont là des inconvénients sérieux, qui proviennent uniquement de ce que, la quantité de chlore *libre* existant normalement en solution dans les hypochlorites étant très restreinte, il a fallu, pour obtenir la stérilisation intégrale de l'eau mise en expérience, faire agir des proportions relativement considérables de ces substances, dont la majeure partie, restant inutilisée au sein de la liqueur, fournit, avec le neutralisant qu'on fait agir ultérieurement, des matières salines nouvelles.

Libérer dans leur intégralité les éléments actifs des hypochlorites, de façon à pouvoir en tirer économiquement parti, tel a été le but de nos efforts et le point de départ de nos travaux. Le problème consistait à trouver un produit susceptible de provoquer un tel dédoublement et de s'éliminer par la suite.

Lorsqu'on traite le chlorure de chaux par un acide minéral énergique, comme l'acide chlorhydrique, tout le chlore actif est mis en liberté ; quant à l'oxygène que le produit renferme abondamment en combinaison avec ce dernier, sous la forme d'anhydride hypochloreux, il demeure inutilisé ; cela est fâcheux, car en lui réside un pouvoir comburant énergique, dont l'action vient s'ajouter aux propriétés spécifiques du chlore lui-même.

(A suivre).

Dosage des essences dans les absinthes,

Par MM. SANGLÉ-FERRIÈRE et CUNIASSE (1).

A la suite de longues recherches faites sur des essences de provenance certaine et sur des absinthes préparées à l'aide de ces essences, nous avons adopté le mode opératoire suivant, qui permet d'effectuer le dosage des huiles essentielles se trouvant en dissolution dans l'absinthe.

On prend 100 cc. d'absinthe, qu'on place dans un ballon de 250 cc., avec 10 cc. d'eau, et auxquels on ajoute 4 ou 5 grains de pierre ponce, afin d'empêcher que l'ébullition ne se produise par soubresauts ; on distille rapidement à feu nu, en préservant le ballon à l'aide d'une toile métallique, et l'on recueille exactement 100 cc. de distillatum.

50 cc. de ce liquide sont mesurés dans une fiole conique bou-

(1) Dans un ouvrage publié récemment par nous (*Nouvelle méthode d'analyse des absinthes*, V^{re} Ch. Dunod, éditeur, Paris), nous avons indiqué d'une manière très complète les recherches que nous avons faites sur cette question. Les lecteurs pourront se reporter à ce volume.

chée à l'émeri, et l'on y ajoute, comme dans le procédé de Hübl, 25 cc., très exactement mesurés, d'un mélange à parties égales des deux solutions suivantes :

1° Solution d'iode : 50 gr. pour 1 litre d'alcool à 96°;

2° Solution de bichlorure de mercure : 60 gr. pour un litre d'alcool à 96°.

Dans une fiole semblable à la première, on a placé, pour servir de type de comparaison, 50 cc. d'alcool pur à un degré voisin de celui de l'absinthe essayé. On verse également dans cette fiole 25 cc. du mélange des solutions d'iode et de bichlorure de mercure.

On agite pour mélanger et on laisse en contact pendant 3 heures.

Au bout de ce temps, on rince le bouchon, à la surface duquel se trouve une petite quantité d'iode, et les parois du vase avec une petite quantité de solution concentrée d'iodure de potassium.

On titre l'iode libre avec la solution normale décime d'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration.

Le virage est très visible sans indicateur, néanmoins on peut s'assurer qu'il n'y a plus d'iode en solution en versant quelques gouttes d'empois d'amidon, qui ne doivent pas produire la coloration bleue caractéristique.

Le titrage est effectué dans les mêmes conditions sur la fiole type contenant l'alcool pur.

La prise d'essai ayant été de 50 cc. d'absinthe redistillée, il suffit de multiplier par le facteur 0,2032 la différence de centimètres cubes existant entre le titrage du type et celui de l'échantillon, pour avoir le poids d'essences en grammes par litre.

Exemple :

L'alcool type a exigé....	42 cc. 3	d'hyposulfite N/10
L'absinthe a exigé.....	32 cc. 7	--
Différence	9 cc. 6	

$9,6 \times 0,2032 = 1 \text{ gr. } 95 \text{ d'essences par litre.}$

Sur l'huile de capock,

Par M. L. PHILIPPE,

Préparateur au Muséum d'histoire naturelle.

Bien que l'huile de capock ait été déjà signalée et étudiée par quelques auteurs (1), nous pensons qu'il peut être intéressant,

(1) Sull'olio di kapok, G. de Negri e G. Fabris. *Il Selmi*, anno V. 1895 (gennajo-febbrajo).

pour les lecteurs de ce Recueil, de connaître les résultats de notre étude sur cette huile. En effet, la graine de capock, pour diverses raisons, est vraisemblablement appelée à un certain avenir. Son huile, qui peut être employée pure, pourrait cependant, grâce à ses constantes chimiques, inciter, dans le commerce des corps gras, à quelques mélanges illicites. Il importe que, dès maintenant, les analystes soient avertis et prémunis contre ces fraudes. Notre travail ayant un but purement spéculatif, nous n'avons pas essayé sur l'huile toutes les réactions classiques. Néanmoins, nous avons pu constater, au cours de nos recherches, quelques propriétés qui, sans doute, seront utiles aux spécialistes. C'est dans cet espoir que nous avons voulu les leur signaler ici.

La graine de capock provient d'une plante de la sous-famille des Bombacées, décrite successivement par plusieurs botanistes et nommée par de Candolle *Eriodendron anfractuosum*. Cet arbre, qui se rencontre aux Indes, sur toute la côte occidentale de l'Afrique, au Pérou, dans la République de l'Equateur et aux îles Moluques, possède un fruit composé d'une capsule ovoïde, amincie en pointe aux extrémités, longue de 12 à 15 centimètres, à cinq loges, et s'ouvrant, du côté du pédoncule, en cinq valves septifères. Les loges sont remplies d'un nombre considérable de semences arrondies, de 6 à 7 millimètres de diamètre, noî-râtres, entassées régulièrement les unes sur les autres et entourées d'un duvet soyeux et lustré, formant, autour de chaque semence, un globule à peu près sphérique. Ce duvet, analogue au coton, ne peut guère convenir à la fabrication des tissus, car il est trop court pour être filé ; mais il peut remplacer l'édredon, duvet d'un prix très élevé, enlevé, dans les contrées du nord, aux nids de l'eider.

L'*Eriodendron* pousse dans plusieurs de nos colonies ; on le rencontre sur toute la côte africaine, au Dahomey, à la côte d'Ivoire, etc. C'est même un des plus beaux arbres de cette région, et l'on en signale parfois dont la hauteur atteint une quarantaine de mètres. Il possède, sur le tronc, des aspérités qui en permettent difficilement l'ascension ; il servait jadis de refuge aux noirs lorsqu'ils étaient poursuivis. Aussi, est-il considéré depuis longtemps par les indigènes comme un arbre sacré, auquel on attache des fétiches, ainsi que purent le constater les visiteurs, en 1900, à l'exposition du Dahomey. Cet arbre est désigné aussi par les voyageurs sous le nom de *Fromager*.

Son fruit, importé en Europe, a Londres pour principal marché ; la graine y est vendue sous le nom de *Capock*.

Cette graine contient 24,2 p. 100 de matières grasses. Pressée,

elle abandonne une huile limpide, de densité 0,9237 à 15 degrés, c'est-à-dire d'une densité voisine de celle de l'huile de coton épurée. Nous insistons sur ce fait, car, le capock et le coton ayant de grandes analogies, l'huile de la première graine pourrait avantageusement remplacer celle de la seconde dans ses applications. On sait, en effet, qu'il est indispensable de faire subir à l'huile de coton brute une épuration dispendieuse, qui entraîne 8 à 10 p. 100 de déchet. L'huile de capock, au contraire, est immédiatement limpide et de belle tenue.

D'ailleurs, les constantes chimiques et le goût de ces deux huiles sont suffisamment différents pour qu'on puisse déceler toute substitution frauduleuse de l'une à l'autre.

L'huile que nous avons étudiée a été obtenue par pression à froid. Elle nous a été fournie par M. A. Guiselin, chimiste des établissements Desmarais frères au Havre. Elle est limpide, de couleur blond clair, d'odeur agréable, possédant un goût de fruit assez prononcé, qui rappelle celui de l'arachide ; elle peut être consommée sans danger.

Une vingtaine de personnes en ont absorbé sans ressentir aucun malaise ; le Dr Nicloux, du Muséum, a soumis pendant un mois un chien à des rations croissantes de cette huile (depuis 20 gr. jusqu'à 100 gr. par jour) et n'a constaté aucun effet toxique. Cette huile peut donc être déclarée comestible.

Le tourteau est riche en matières azotées, surtout en composés azotés solubles. Un échantillon, totalement dégraissé et séché, a donné à l'analyse 4,25 p. 100 d'azote total. Ce tourteau ne contient pas d'amidon, mais, par contre, renferme une matière sucrée soluble inconnue, qui, seulement après hydrolyse, réduit la liqueur de Fehling. Cette hydrolyse peut se faire sous l'action des acides étendus ou sous l'influence d'une diastase inconnue, contenue dans la graine. Enfin, ce tourteau, qui est blanc et d'un bel aspect et qui possède un goût agréable, est comestible pour les animaux, ainsi qu'en attestent les expériences faites sur des cobayes et des lapins.

En définitive, le capock produit un duvet, qui est un succédané de l'édredon ; une huile, qui est comestible et d'une préparation plus facile et plus économique que celle du coton ; un tourteau, qui est nutritif ; enfin, l'arbre lui-même pourrait constituer, pour notre domaine colonial, une source importante de revenus ; tout concourt donc pour lui assurer un prochain et important développement. Ajoutons que, depuis quelque temps déjà, on s'en occupe en Angleterre et que l'industrie britannique en tire divers profits.

Voici les quelques constantes de cette huile que nous avons déterminées (1) :

Densité à 15 degrés.....	0,9237
Indice d'iode	75,5
Acides libres.....	5,2 p. 100
Indice de saponification ou de Kœttstorfer	196,5
Acides solubles ou indice de Planchon..	0,37
Acides volatils ou indice de Reichert ..	3,3
Acides gras fixes ou indice de Hehner .	95,4

En saponifiant cette huile selon la méthode habituelle, on obtient des acides gras solides, qui, lavés plusieurs fois par ébullition avec l'eau, ont les propriétés suivantes :

Point de fusion.....	35 degrés 5-36 degrés
Point de solidification.....	31 — 5
Indice de saturation (2).....	12.0
Indice d'acétyle	86.0

Ces acides gras contiennent :

30 p. 100 d'acides solides, composés uniquement d'acide palmitique ; 70 p. 100 d'acides liquides, à sels de plomb solubles dans l'éther, et que nous pensons être formés d'acide oléique et d'un acide de nature indéterminée jusqu'alors.

En rapprochant les indices de saponification et de saturation, après les avoir rendus comparables, on voit qu'il existe une différence très grande entre la quantité de potasse saponifiant 1 gr. de corps gras (196 mgr. 5) et celle qui est nécessaire pour saturer 1 gr. d'acides gras fixes, préparés selon la méthode usuelle (134 mgr. 6) ; en d'autres termes, on constate que les poids moléculaires moyens sont respectivement :

$$\begin{array}{lcl} \text{Calculés avec l'indice de saponification.} & \frac{56,1 \times 0,954}{196,5} & = 272 \\ \text{— — — saturation....} & \frac{56,1}{134,6} & = 416,7 \end{array}$$

Nous avons recherché la cause de cette anomalie. Une étude approfondie (3) nous a montré qu'elle était due à une anhydrisation des acides. En effet, lorsque ceux-ci prennent naissance au moment de la décomposition des savons, ils ont un poids molé-

(1) Ces constantes ont été déterminées en se conformant aux indications contenues dans l'ouvrage récemment publié : G. HALPHEN. *Analyse des matières grasses* (1902).

(2) Nombre de centimètres cubes de potasse normale saturant 5 grammes d'acide gras.

(3) Pour plus de détails, nous prions le lecteur de bien vouloir se reporter au numéro d'octobre 1902 (t. XVI, 2^e partie, p. 728) du *Moniteur scientifique*, où le travail a été publié en entier.

culaire normal, mais, par suite des lavages prolongés faits par ébullition avec l'eau, ils se transforment partiellement en anhydride; leur acidité diminue et leur poids moléculaire augmente, si bien qu'au moment où on les recueille pour les examiner, ils sont en partie anhydrisés.

Ce fait nouveau de l'augmentation du poids moléculaire des acides gras par chauffage est caractéristique de l'huile de capock, tout au moins des trois échantillons qui nous ont été communiqués.

A vrai dire, les acides gras des autres huiles, soumis aux mêmes essais que ceux de l'huile de capock, accusent aussi une variation dans les poids moléculaires; mais elle est incomparablement plus faible: tandis qu'elle oscille, chez ceux-ci, pour une durée de chauffe de 8 heures, entre -7 et $+16$, elle est de $+130$ pour ceux de l'huile de capock.

Si l'on compare les constantes des huiles de capock, de coton et d'olive, on constate qu'un mélange des deux premières se comporterait à l'analyse à peu près comme la troisième. Seul l'indice d'acétyle pourrait déceler la sophistication. La réaction que nous avons signalée (variation du poids moléculaire des acides par le chauffage) serait vraisemblablement de nature à caractériser le capock dans un mélange où il se trouverait en très fortes proportions.

Dans le cas d'une légère addition, nous ne pouvons rien préjuger: il est indispensable de faire des essais sur des mélanges artificiels avant de conclure.

Voici comment nous avons pratiqué la réaction des acides de capock:

Dans une petite coupelle en verre de 15 millimètres de diamètre, nous avons pesé environ 0 gr. 3 d'acides gras au $1/10$ de milligramme près; nous avons placé le tout au fond d'un verre à pied; nous avons ajouté 10 cc. d'alcool à 95 degrés chaud et deux gouttes de phénolphtaléine; nous avons fait le titrage avec une solution aqueuse de potasse N/20.

En multipliant le poids d'acide par 56,1 et en divisant le tout par la quantité de potasse employée, nous avons obtenu le poids moléculaire cherché (1).

Deux déterminations, faites avec un même acide gras, ont donné, pour les poids moléculaires, des nombres différant entre eux de quelques unités au plus.

(1) Le poids moléculaire ainsi calculé se trouve en concordance avec celui qu'on détermine par la méthode ébullioscopique au moyen de l'éther.

Cela fait, nous avons enfermé, dans un tube scellé de 25 millimètres de diamètre environ, sur 100 millimètres de longueur environ, 2 à 3 cc. d'acide gras et 20 cc d'eau; nous avons chauffé pendant 8 heures à 100 degrés, en agitant fréquemment; nous avons filtré ensuite les acides et nous en avons prélevé 0 gr. 3 pour déterminer leur poids moléculaire.

Il nous est arrivé quelquefois de chauffer simplement les acides à l'étuve à 100 degrés, sans les enfermer avec de l'eau dans un tube scellé; dans ce cas, la variation était moins forte.

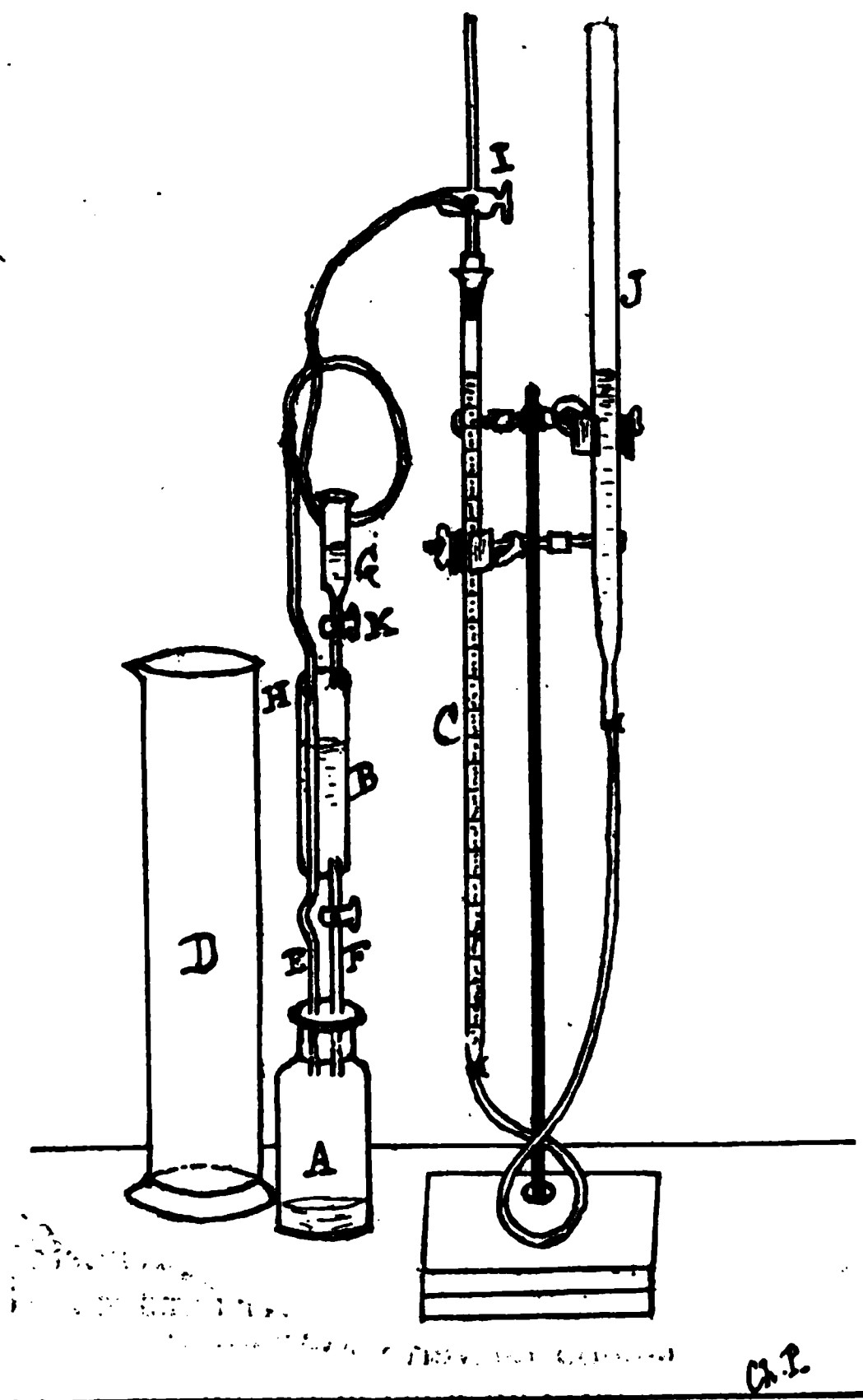
Inutile de faire remarquer que l'eau restait neutre au tournesol pendant l'opération.

En résumé, la graine de capock présente des avantages qui la signalent particulièrement à l'industrie des corps gras. Les échantillons d'huile que nous avons étudiés présentent une réaction curieuse. Il est probable que c'est un caractère propre à cette huile; toutefois, avant de le recommander comme moyen de recherche, il sera prudent de le vérifier à nouveau sur d'autres échantillons de cette huile.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouvel appareil pour le dosage de l'azote. — MM. PORCHER et BRISAC (*Bull. de la Société chimique de Paris*, 1902, p. 1128). — L'appareil se compose de deux parties: l'une (A B), où se passe la réaction qui met l'azote en liberté (action de l'hypobromite de soude sur les sels ammoniacaux), l'autre (C J), qui constitue le gazomètre. La première partie est toute en verre. On place la solution à titrer dans le flacon A, qui est fermé par un bouchon de verre rodé muni de deux tubes E et F, qui communiquent, l'un avec le gazomètre, l'autre avec le récipient B, destiné à recevoir l'hypobromite. Celui-ci est versé au moyen du tube G à entonnoir, muni du robinet K. Le tube E traverse le récipient B, tandis que le tube F ne fait qu'effleurer la calotte inférieure de ce récipient, et il est muni d'un robinet. Le tube E est percé en H, un peu avant sa sortie du récipient B, d'un petit trou. Grâce à ce dernier, si l'on suppose le robinet K fermé et le robinet I tourné de façon à mettre en relation le gazomètre C avec le flacon A, on voit que l'atmosphère de B est en communication avec celle de C et celle de A. Par suite, lorsqu'on ouvrira le robinet F et que l'hypobromite s'écoulera dans le flacon A, les variations de volume enregistrées dans le gazomètre C ne seront dues qu'à l'azote dégagé.

Pour se servir de l'appareil, on place en A la solution du sel ammoniacal à titrer, et l'on bouche en ayant soin de tenir le robinet F fermé. On fait couler dans le récipient B, par le tube G, une quantité suffisante d'hypobromite de soude, puis on ferme



le robinet K ; on place la partie AB de l'appareil dans l'éprouvette D, qui est remplie d'eau froide. Pendant toutes les manœuvres, le robinet I est tourné de façon à mettre l'atmosphère de AB en communication avec l'air extérieur (au préalable l'égalité de niveau est établie entre le tube C et le tube J). Lorsque l'équilibre de température est établi, on tourne le robinet I, afin de mettre en communication AB et C ; on ouvre le robinet F ; l'hypobromite passe en A ; l'azote se dégage ; on agite ; lorsque la réaction est terminée, on égalise les niveaux des tubes C et J et l'on note le volume d'azote et la température.

Dosage de l'acide sulfureux par la liqueur titrée d'iode. — M. BERG (*Bull. de la Soc. chimique* du 20 novembre 1902, p. 1077). — On sait que Bunsen, qui a préconisé le premier la méthode de titrage de l'acide sulfureux par l'iode, a indiqué que ce dosage n'est exact que si l'on opère avec des solutions très diluées d'acide sulfureux (0.03 à 0.04 p. 100). Pour des concentrations plus fortes, la méthode donne des nombres inférieurs à ceux qu'on devrait obtenir en théorie, ce que Bunsen attribue à l'action de SO^+H^2 sur l'acide iodhydrique formé pendant la réaction. Plusieurs auteurs ont étudié cette question ; la plupart d'entre eux ont confirmé les irrégularités observées par Bunsen, mais sans admettre l'explication qu'il donne du phénomène ; d'autres regardent la méthode comme exacte ; tous sont d'accord sur ce point, qu'on obtient les résultats théoriques si l'on verse la solution sulfureuse dans la liqueur d'iode, au lieu de faire l'inverse.

M. Berg a fait une série d'expériences qui établissent que les anomalies signalées dans le titrage peuvent s'expliquer d'une manière très simple par l'oxydation et par la diffusion partielle que subit l'acide sulfureux pendant le titrage. La méthode de Bunsen donne des résultats exacts, à condition de se mettre à l'abri du contact de l'air et d'empêcher toute perte d'acide sulfureux par diffusion. L'auteur a pu titrer ainsi des solutions contenant jusqu'à près de 7 p. 100 d'acide sulfureux. C'est la diffusion qui est de beaucoup la cause d'erreurs la plus importante ; la perte atteint 45 p. 100, lorsqu'on titre une solution à 6 p. 100 d'acide sulfureux, et elle est encore de 14 p. 100 pour des solutions à 0,4 p. 100.

Contrairement à l'hypothèse de Volhard, la décomposition de l'acide sulfureux en soufre et acide sulfurique n'intervient pas dans le dosage. Il en est de même de la réaction de SO^+H^2 sur l'acide iodhydrique invoquée par Bunsen ; les seules causes qui rendent le dosage inexact sont l'oxydation et la diffusion de l'acide sulfureux au contact de l'air, causes qui sont écartées lorsqu'on verse la liqueur sulfureuse dans la solution d'iode.

Moyen de différencier les chlorures des bromures. — M. G. VIARD (*Bull. de la Soc. chimique* du 5 novembre 1902, p. 1022). — L'auteur, qui a étudié l'action de SO^+H^2 sur les chlorures et bromures cuivriques, montre qu'on peut utiliser ces réactions pour distinguer les chlorures des bromures. Rose, qui l'a indiquée le premier, ajoutait du sulfate de cuivre au sel à caractériser, puis un excès de SO^+H^2 . L'échauffement qui se produit ainsi nuit à la sensibilité de la réaction, et l'auteur indique le mode opératoire suivant, qui est préférable :

On prépare d'avance un mélange de 1 volume de sulfate de cuivre à 1/10 et de 10 volumes de SO^+H^2 . On verse sur ce mélange

quelques gouttes de la solution du sel à reconnaître. On a un précipité jaune si c'est un chlorure, noir si c'est un bromure. On peut ainsi caractériser une solution de chlorure de potassium à 1 p. 100 et de bromure de potassium à 0,5 p. 100.

Ces précipités se produisent également lorsqu'on verse sur ce réactif quelques gouttes d'HCl ou de d'HBr.

Cette réaction est en défaut dans certains cas. Ainsi, s'il y a un nitrate en excès suffisant, les précipités n'apparaissent pas ou disparaissent aussitôt formés. Les chlorures ou bromures de cadmium, de mercure et d'étain au minimum donnent des précipités blancs.

Dosage des iodures solubles. — M. E. RICHARD (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} septembre 1902). — La méthode que propose M. Richard consiste à faire agir, sur l'iode à titrer, un iodate et un acide; la réaction qui se produit a lieu d'après l'équation suivante :



Les 5/6 de l'iode mis en liberté proviennent de l'iodure. Pour titrer cet iode au moyen de l'hyposulfite, il est indispensable de neutraliser l'excès d'acide, attendu que, sans cette précaution, l'hyposulfite régénérerait de l'iodure, qui réagirait à nouveau sur l'iodate.

L'acide dont se sert M. Richard est l'acide tartrique à froid, car les acides forts ou concentrés, en présence des iodates, agissent également sur les chlorures et les bromures, tandis que les acides organiques dilués n'agissent à froid que sur les iodures.

Pour neutraliser l'excès d'acide, M. Richard n'emploie pas une solution alcaline, qui régénérerait de l'iodure au contact de l'iode libre; il se sert du borate de soude ou du phosphate de soude; en présence de l'acide tartrique, ce dernier sel donne du tartrate de soude et du phosphate monosodique, qui n'est pas suffisamment acide pour réagir sur le mélange d'iodure et d'iodate au moment du titrage par l'hyposulfite.

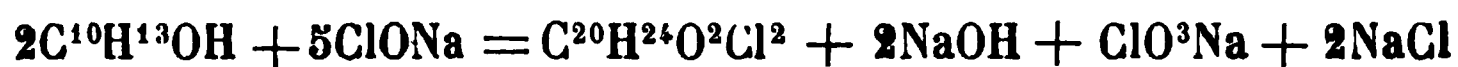
Mode opératoire. — On dissout dans 1 litre d'eau 10 gr. de l'iodure à essayer; on prend 10 cc. de cette solution, à laquelle on ajoute 10 cc. d'une solution d'iodate de potasse à 5 gr. par litre et 10 cc. d'une solution d'acide tartrique à 40 gr. par litre; on agite et l'on verse immédiatement 20 cc. d'une solution de phosphate de soude à 100 gr. par litre; on agite de nouveau et l'on titre à l'hyposulfite.

L'iode s'est séparé sous forme d'un précipité très léger; la liqueur s'éclaircit en se colorant en jaune, dès que l'hyposulfite introduit a fourni assez d'iodure pour dissoudre l'iode; à la fin de l'opération, on peut ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon, afin de constater plus facilement l'absence d'iode libre.

Soit n le nombre de cc. de solution d'hyposulfite de soude employée; pour les 10 gr. d'iode qui constituaient la prise d'essai, il eût fallu $100 n$ de solution d'hyposulfite; or, chaque cc. de cette solution correspond à 0 gr. 01 d'iode; $100 n$ représentent donc un poids d'iode égal à $100 n \times 0,01$ ou bien n gr.; comme $5/6$ seulement de l'iode dosé ont été fournis par l'iode essayé, le poids d'iode renfermé dans les 10 gr. de cet iode sera, en grammes, $\frac{5n}{6}$.

Présence du periodate de soude dans les eaux mères de la préparation du thymol iodé. — MM. F. ROQUES et GERNGROSS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} septembre 1902). — Le procédé le plus employé dans l'industrie pour la préparation du diiodothymol (thymol bi-iodé, aristol) consiste à dissoudre le thymol à l'aide de la soude caustique, à ajouter de l'iode de sodium à la solution de thymol sodique et à verser ensuite dans le mélange un grand excès d'hypochlorite de soude. L'iodothymol ainsi obtenu contient, d'après M. Cousin, de notables proportions d'une combinaison de chlore avec le thymol, combinaison qui est un chlorothymol, qu'on peut obtenir en faisant agir un grand excès d'hypochlorite de soude sur le thymol en solution alcaline.

Les eaux mères de la préparation de ce chlorothymol contiennent, outre l'excès d'hypochlorite de soude, de la soude caustique, du chlorure de sodium et du chlorate de potasse, qui se forment vraisemblablement d'après l'équation suivante :



La même réaction a lieu dans la préparation de l'iodothymol, mais le chlorate de soude formé agit sur l'iode de potassium et donne de l'iodate de soude; l'hypochlorite de soude agit à son tour sur cet iodate de soude pour le transformer en periodate; ce periodate, que contiennent les eaux-mères, n'est pas plus décelable que l'iodate par les réactifs ordinaires, à moins qu'il ne soit ramené à l'état d'iode par un réducteur.

Pour déceler la présence du periodate de soude dans les eaux mères de la préparation de l'iodothymol, on neutralise la liqueur par l'acide nitrique; on précipite par le nitrate d'argent, jusqu'à ce que le précipité passe du blanc au jaune fauve; on filtre et l'on verse à nouveau du nitrate d'argent dans la liqueur; il se forme un précipité brun foncé, qui, dissous dans l'acide nitrique, donne, par concentration, des petits cristaux rouge jaunâtre de periodate d'argent, facilement décomposable par l'eau.

Préparation de l'iodoforme au moyen de l'acétylène. — M. LE COMTE (*Journal de pharmacie et de chimie* du

1^{er} octobre 1902). — On peut remplacer par l'acétylène l'alcool et l'acétone dont on se sert pour la préparation de l'iodoforme.

M. Le Comte a obtenu de l'iodoforme par le procédé suivant : il a pris 100 grammes de sublimé, qu'il a fait dissoudre à chaud dans 2 litres d'eau distillée ; après refroidissement, il a fait arriver dans la solution, jusqu'à refus, un courant d'acétylène purifié ; il a obtenu ainsi un précipité blanc chloro-mercuro-acétylénique, qu'il a lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne noircisse plus avec l'hydrogène sulfuré et qu'il a séché à l'étuve à 100 degrés ou dans le vide ; après dessiccation de ce composé acétylénique, M. Le Comte l'a délayé dans 50 fois son poids d'eau distillée ; il a additionné le mélange d'un poids d'iode égal à deux fois le poids du composé acétylénique, et il a ajouté ensuite une solution de soude caustique au vingtième, jusqu'à ce que l'iode ait presque entièrement disparu ; il s'est ainsi formé un précipité jaune d'iodoforme, qu'il a lavé à l'eau alcalinisée au centième, pour enlever l'iode restant, puis à l'eau distillée, ensuite à l'eau acidulée par HCl, afin de dissoudre l'oxyde de mercure qui pouvait se trouver mêlé à l'iodoforme, et enfin à l'eau distillée ; finalement, il a desséché l'iodoforme, l'a fait dissoudre dans 25 parties d'alcool à 90° bouillant, et, par refroidissement, il a obtenu des paillettes jaunâtres, hexagonales, dont la composition répondait à la formule de l'iodoforme, solubles à froid dans 80 parties d'alcool à 90°, solubles dans l'éther, le chloroforme et la benzine.

Ce sont bien là les propriétés de l'iodoforme.

Les eaux mères dans lesquelles s'était formé cet iodoforme contenaient de l'iodure de sodium, de l'iodate de soude, du formiate de soude et du bichlorure de mercure ; la réaction qui a lieu peut s'expliquer de la manière suivante : l'iode donne, avec la soude, de l'iodure de sodium et de l'hypoiodite de soude ; ce dernier sel agit sur le composé chloro-mercuro-acétylénique pour donner de l'iodoforme et régénérer du bichlorure de mercure.

Il est important de ne pas saturer complètement l'iode, parce qu'un excès d'alcali donnerait, au contact du sublimé, un précipité d'oxyde jaune de mercure, qui serait réduit rapidement en formant de l'oxyde noir.

On peut remplacer le composé chloro-mercuro-acétylénique par l'acétylure d'argent obtenu par l'action de l'acétylène sur une solution ammoniacale de nitrate d'argent.

L'acétylure de cuivre, mis en suspension dans l'eau, peut également servir à la fabrication de l'iodoforme.

L'acétylène, agité énergiquement avec l'acide sulfurique, donne de l'acide acétyl-sulfurique, qui, mis en présence de l'iode et de la soude, donne également de l'iodoforme.

Dosage volumétrique des tannins. — M. A. THOMPSON (*Comptes rendus*, 1902, p. 689). — L'auteur applique la propriété que possède le bioxyde de plomb de décomposer l'eau oxygénée en solution alcaline et celle que possède le tannin d'absorber l'oxygène naissant ; 0 gr. 10 de tannin pur et anhydre absorbent 20 cc. d'oxygène à la température de 0 degré et sous la pression de 760 millimètres. La séparation du tannin d'avec les matières étrangères qui l'accompagnent se fait à l'aide de l'alcool à 90°, qui le dissout seul.

L'auteur a construit un appareil spécial en verre, qui permet l'introduction successive des divers réactifs, et voici la méthode qu'il emploie : 1 gr. du tannin à analyser, pulvérisé, est introduit dans une fiole jaugée de 50 cc., qu'on remplit avec de l'alcool à 90°. On agite fréquemment, et, après une heure de contact, on filtre et l'on évapore 25 cc. du filtratum au bain-marie. Le résidu est dissous dans 25 cc. d'eau distillée et l'on place 5 cc. de cette solution, soit 0 gr. 1 de tannin, dans le tannomètre préalablement garni de 5 cc. de lessive de soude et de bioxyde de plomb. On ajoute 2 cc. d'eau oxygénée, titrée avec le même appareil ; on garnit d'eau la cloche à gaz ; on fait tomber la lessive ; on agite, et, après 15 minutes, on fait tomber du bioxyde de plomb ; on agite fortement et on laisse reposer pendant 2 heures ; on fait de nouveau tomber du bioxyde ; on lit le volume d'oxygène, la température et la pression. La réaction doit être terminée. Si, au bout d'une heure, il se produit une variation, il faut recommencer le dosage. Le volume d'oxygène absorbé, divisé par 2, donne le titre en tannin pur.

Pour les bois ou extraits tanniques, la méthode est la même, sauf qu'il est préférable d'épuiser à l'alcool méthylique.

L'auteur a vérifié la méthode avec des solutions de tannin et d'extrait de châtaignier avant et après action de la peau, et il a constaté que le titre obtenu est celui du tannin entièrement assimilable.

L. L.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du phosphore et du soufre dans l'acétylène et autres gaz combustibles. — MM. EITNER et G. KEPPELIER (*J. für Gasbeleucht.*, 1901, d'après le *Mercur scientifique* de juillet 1902). — Les auteurs estiment que la méthode de Wilgerodt, pour doser le phosphore et les composés du soufre dans l'acétylène, par l'oxydation au moyen de l'eau de brome (*Journ. of the Soc. of chem. Ind.*, 1896, p. 188) - est incommode, à cause de l'énorme consommation de brome qu'exige la conversion de

l'acétylène en tétrabromure. La méthode de Lunge et Cederkrentz (*Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1897, p. 1046), qui consiste à faire passer l'acétylène dans une solution d'hypochlorite de soude, est commode, mais Abrens a constaté que l'acétylène qui avait été traité par cette solution renferme encore une certaine quantité de phosphore, dont il a décelé la présence au moyen du permanganate de potasse (*Journ. of Soc. of chem. Ind.*; 1899, p. 819).

Les auteurs estiment que la méthode qui consiste à oxyder la totalité du phosphore et des composés du soufre par le permanganate est impraticable, parce qu'il faut aussi oxyder l'acétylène, ce qui exige un volume énorme de solution de permanganate. La détermination de petites quantités de phosphore et de soufre devient alors difficile.

Les auteurs ont modifié la méthode de Drehschmidt pour la détermination du soufre dans le gaz de houille par la combustion, afin de la rendre applicable à la détermination du phosphore et du soufre dans l'acétylène. On brûle le gaz dans un petit chalumeau, qu'on alimente d'oxygène à raison d'environ 10 litres par heure, de manière à produire une flamme non lumineuse ; les produits de la combustion, dilués au moyen d'un peu d'air accessoire qu'on laisse arriver jusqu'à la flamme, sont recueillis à l'intérieur d'un ballon en verre, où ils sont aspirés à l'aide de tubes d'absorption Liebig.

La première série de dix boules contient seulement de l'eau ; une seconde série contient de la solution d'hypobromite de soude ; à la suite vient un tube d'absorption vide de Péligré ou de Volhard, qui sert à retenir les gouttelettes de liquide qui auraient pu être projetées.

Le volume d'acétylène consommé est mesuré exactement au moyen d'un compteur expérimental, où la saumure concentrée, préalablement saturée d'acétylène provenant de la même source, est employée comme liquide condenseur. Après avoir brûlé un volume convenable d'acétylène — 20 à 25 litres suffisent ordinairement — le ballon de verre où l'acide phosphorique s'est déposé est retourné et rempli d'eau très chaude renfermant de l'HCl qu'on y laisse toute la nuit. Le contenu est alors concentré dans une capsule de porcelaine, et l'on ajoute de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque. On filtre ensuite le liquide, pour enlever la silice, etc., et l'on ajoute à ce liquide les eaux de lavage de l'appareil d'absorption, après les avoir fait bouillir avec HCl pour éliminer l'hypobromite, après les avoir rendues ammoniacales et filtrées. Après refroidissement, l'acide phosphorique est déterminé en précipitant par le mélange magnésien, et l'on peut doser SO_4H^2 dans le filtratum acidifié en précipitant par le chlorure de baryum.

Les auteurs ont été conduits par leurs recherches à constater

que tout l'acide phosphorique produit par la combustion reste dans le capuchon de verre et dans la première série de boules, tandis que, grâce à l'hypobromite de la seconde série de boules, tout l'acide sulfurique se trouve retenu.

Ils ont fait parallèlement des déterminations de phosphore sur quatre échantillons différents d'acétylène par la méthode que nous venons d'indiquer et par celle de Lunge et Cederkrentz, et ils ont trouvé que la première donne toujours des résultats plus élevés. Ils ont alors fait passer l'acétylène dans de l'hypochlorite de soude, ainsi que l'indiquent Lunge et Cederkrentz; ils ont recueilli le gaz ainsi traité et déterminé par la méthode de combustion le phosphore qui s'y trouvait encore.

Ils ont constaté, en faisant quatre séries d'analyses sur différents échantillons d'acétylène qu'il restait encore une forte proportion de phosphore dans le gaz traité par l'hypochlorite.

En conséquence, les auteurs estiment que la méthode de combustion par l'oxygène est plus exacte et plus commode que les anciennes méthodes de dosage des composés de phosphore dans l'acétylène.

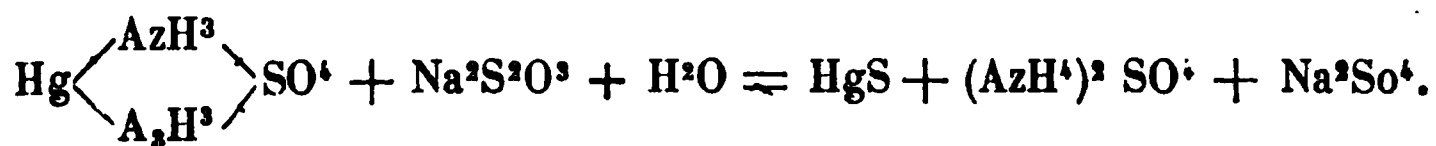
Le procédé est également applicable aux autres gaz, tels que le méthane (qui provient du carbure d'aluminium) ou aux liquides combustibles avec lesquels l'air, ou mieux, l'hydrogène peut être carburé.

Nouvelle réaction du cobalt. — M. J.-L. DANZIGER (*Journ. of Amer. chem. Soc.*, 1902, p. 578. — On prend environ 5 cc. de la solution dans laquelle on veut rechercher le cobalt; on acidifie avec HCl; on ajoute du thioacétate d'ammoniaque solide, quelques gouttes d'une solution de chlorure stanneux et un volume égal d'alcool amylique; on agite le mélange et on l'abandonne au repos. S'il existe du cobalt, la couche supérieure doit être colorée en bleu intense, ce qui est dû à la formation d'un sel double $(\text{CH}_3\text{COS})^2\text{Co}$, $2\text{CH}_3\text{COSAzH}^+$. Cette réaction permet de retrouver 1 partie de cobalt dans 500.000 parties d'eau. L'addition de chlorure stanneux a pour but de réduire en sel ferreux le sel ferrique qui donne une coloration rouge foncé avec le réactif.

H. C.

Séparation du mercure dans le dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl. — M. C. NEUBERG (*Die deutsche Zuckerindustrie*, 1902, p. 1534). — La séparation indispensable du mercure avant la distillation avec la soude pour titrer l'ammoniaque se fait généralement par le sulfure de sodium, qu'on ajoute en solution récemment préparée, avant la lessive alcaline. On peut remplacer le sulfure de sodium par l'hyposulfite de soude, qu'on ajoute à l'état pulvérisé avec la lessive, à raison de 1 gr. pour 0 gr. 4 de mercure.

En solution alcaline, le sulfate amido-mercurique est décomposé par l'hyposulfite de soude selon l'équation suivante :



E. S.

Analyse des huiles de graissage. — M. E. LECOCQ (*Bull. de l'Assoc. belge des chimistes*, 1902, p. 278). — Bien que la meilleure méthode de détermination de la valeur lubrifiante d'une huile de graissage soit évidemment l'essai pratique de cette huile sur la machine ou la partie de la machine qu'on veut graisser, il n'en est pas moins vrai que l'analyse chimique peut rendre des services.

Dans cet ordre d'idée, M. Lecocq a tenté d'appliquer à l'analyse des huiles minérales de graissage la distillation fractionnée, qu'on s'était borné à employer seulement dans les analyses des produits plus légers.

Toutefois, comme, à partir des dernières portions du pétrole lampant, distillant vers 300 degrés, on ne peut continuer à distiller à feu nu à la même pression sans décomposer le contenu de la cornue, il a fallu faire usage d'un procédé qui permît, en surmontant cette difficulté, de distiller complètement une huile minérale quelconque. L'auteur a eu, pour cela, recours à la distillation dans la vapeur d'eau surchauffée.

Rasinski avait déjà appliqué cette méthode à l'étude des hydrocarbures des pétroles au point de vue scientifique, sans être, à ce qu'il paraît, très satisfait des résultats qu'il en obtint (1).

La figure ci-contre rend compte du dispositif employé par l'auteur :

A. Réservoir en tôle émaillée de 3 litres 1/2 de capacité, avec couvercle en cuivre et fermeture par rodage et encoignures ;

B. Tube en cuivre de 10 millimètres de diamètre intérieur, tourné en spirale six fois sur un diamètre de 35 millimètres ;

C. Ballon de 1 litre en verre d'Iéna, à fond rond, muni d'un bouchon en liège et d'un thermomètre de 0 à 260 degrés ;

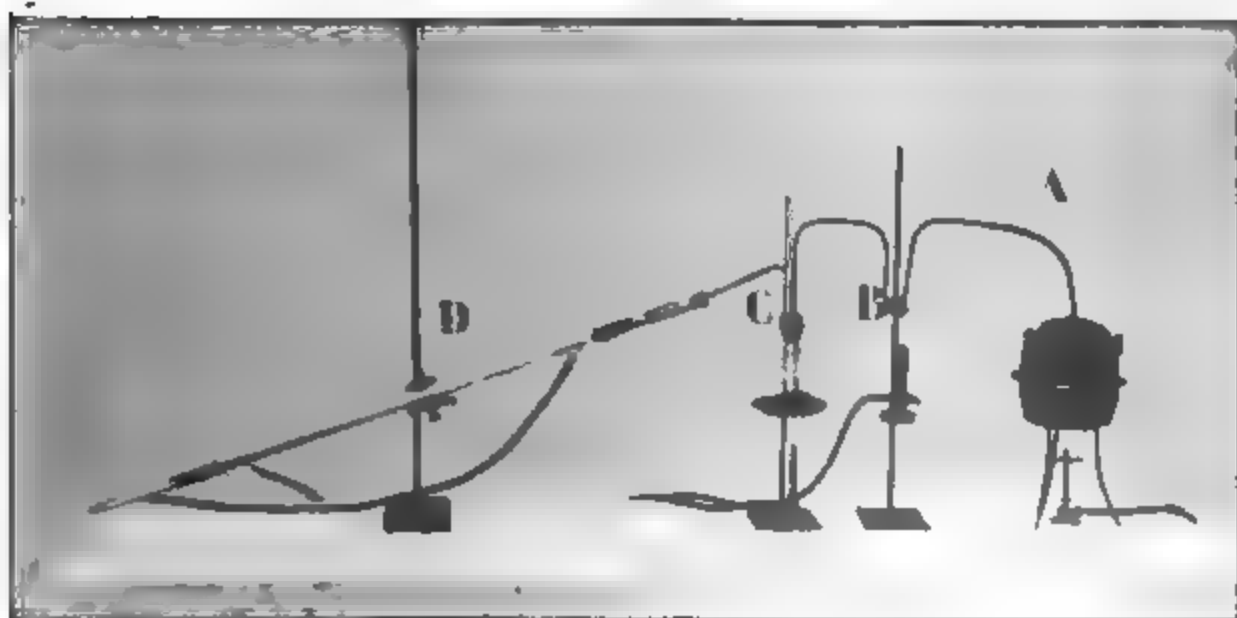
D. Réfrigérant de Liebig de 80 centimètres de longueur.

Après avoir rempli d'eau aux deux tiers le réservoir A, on allume le bec de gaz placé au dessous et l'on chauffe fortement. Pendant ce temps, on introduit dans le ballon en verre 25 à 30 gr. d'huile. Puis on ajuste le thermomètre, de façon que le cylindre à mercure se trouve à 3 ou 4 centimètres au-dessous de la partie inférieure du bouchon, lequel pénètre lui-même d'environ 2 centimètres dans le col du ballon. Le tube en cuivre venant du

(1) Lassar-Cohn, *Arbeitsmethoden für organ. Chem. Labor.*, S. 28, 1893.

réservoir à vapeur traverse le bouchon et va plonger dans l'huile se trouvant au fond du ballon. A gauche, un tube de 8 à 9 millimètres de diamètre prend naissance au niveau du réservoir thermométrique, traverse le bouchon, se courbe à angle aigu à 12 ou 13 centimètres plus haut et pénètre dans le réfrigérant.

Aussi bien et plus même que pour une distillation fractionnée ordinaire, la distillation dans la vapeur exige la stricte observation des conditions de l'expérience, qu'on fixe une fois pour toutes pour pouvoir obtenir des résultats comparatifs.



Voici comment opère M. Lecocq pour l'examen des huiles minérales à cylindres :

Avant l'apparition de la vapeur dans le ballon, on a allumé le bec triple en B et le bec simple sous C, mais en ne laissant à chacun d'eux qu'une très petite flamme. Le bec qui chauffe le ballon, notamment, n'admettra qu'une flamme de 4 centimètres environ, dont la pointe ne devra pas atteindre la toile métallique qui supporte le ballon.

A l'arrivée de la vapeur dans le ballon, on augmente un peu l'intensité de la flamme du brûleur placé en B ; on voit à ce moment le mercure du thermomètre marquer 100 degrés ; on règle la production de la vapeur, de telle sorte que le ballon, s'échauffant rapidement, ne la puisse condenser qu'en très petite quantité. On observe si, avec l'augmentation de température, on n'aperçoit pas de particules d'huile dans l'eau de condensation qui s'échappe du réfrigérant. Dès que ce phénomène s'affirme nettement, on recueille les premières portions du distillatum dans un tube gradué à 75 cc., divisé en 1/10 ou en 1/5 de cc. Pour empêcher que les vésicules huileuses n'adhèrent au tube central du réfrigérant et aux parois des tubes gradués, on laisse s'échauffer l'eau du réfrigérant, en en suspendant l'écoulement, qui ne doit repren-

dre, dans le cours de la distillation, que par intermittence et très brièvement, tout juste ce qu'il faut pour empêcher la vaporisation de l'huile à la sortie du réfrigérant.

Suivant l'huile à cylindre qu'on analyse, le commencement de la distillation de l'huile dans la vapeur se produit depuis 140 degrés jusque vers 200 degrés. Au moment où commence cette distillation, on diminue un peu la production de la vapeur ; par contre, on élève la hauteur de la flamme des brûleurs en B et en C.

Quand on a distillé le tiers de la quantité totale d'huile, on ouvre à son maximum le brûleur à gaz du surchauffeur B ; le brûleur du ballon C ne doit être ouvert que très peu à la fois. On recueille les distillats de 10 en 10 degrés dans des tubes gradués semblables, qu'on place sur un support-étagère. A mesure que l'opération se poursuit, on ouvre de plus en plus largement l'admission du gaz au brûleur C ; à la fin de la distillation, la flamme du brûleur doit envelopper tout le fond du ballon. A ce moment, pour empêcher qu'il ne se produise des phénomènes de décomposition dans l'huile restant encore dans la cornue, on laisse arriver la vapeur *ad libitum* et l'on atténue quelque peu l'intensité de la flamme en C. Un coup d'œil jeté à l'intérieur du ballon permet de constater que tous les composés distillables ont disparu ; on arrête alors l'opération. On fait le relevé des distillats obtenus de 10 en 10 degrés, évalués en 1/10 ou 1/5 de centimètre cube et le nombre de ces divisions, rapporté au relevé total des divisions et multiplié par 100, exprime la teneur volumétrique centésimale en chacun des distillats.

M. Lecocq a effectué par cette méthode un très grand nombre d'analyses, et voici les résultats moyens qu'il a obtenus :

TEMPÉRATURES DE DISTILLATION	HUILES pour basses pressions (2 à 3 atm.)	HUILES pour pressions moyennes (5 à 7 atm.)	HUILES pour hautes pressions [locomotives] (10 à 12 atm.)	HUILES pour vapeur surchauffée
Entre 120 et 150 degrés..	35 p. 100	0 p. 100	0 p. 100	0 p. 100
— 150 et 170 »	25 —	5 —	5 —	0 —
— 170 et 190 »	30 —	10 —	15 —	5 —
— 190 et 200 »	10 —	15 —	15 —	5 —
— 200 et 210 »	»	40 —	15 —	10 —
— 210 et 230 »	»	30 —	30 —	25 —
— 230 et 240 »	»	»	20 —	15 —
— 240 et 250 »	»	»	»	40 —

L'auteur espère pouvoir appliquer cette méthode d'analyse à des mélanges d'huiles plus complexes et déterminer exactement le résidu noir dans certaines huiles minérales.

La distillation dans la vapeur, jointe au relevé de la densité, de la viscosité et de la résistance au mouvement, permettent de classer facilement une huile de graissage quant à sa destination précise.

Dosage du chlorure de sodium dans les savons. — M. A. R. WARNES (*Chemical News* 1902, p. 183). — 10 gr. de savon sont placés dans une fiole et dissous dans l'eau ; on ajoute $\text{SO}^4 \text{H}^2$ pour séparer les acides gras, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la couche aqueuse soit devenue limpide ; on laisse refroidir ; on perce la croûte des acides gras, et l'on sépare la couche aqueuse, qu'on place dans un entonnoir à séparation ; on lave le vase et les acides gras avec de l'eau froide, et les eaux de lavage sont réunies au liquide de l'entonnoir ; on ajoute à cette solution de l'éther de pétrole, et l'on agite pour extraire les dernières traces d'acides gras contenus dans la solution aqueuse ; après séparation, la couche aqueuse est versée dans une fiole conique ; on ajoute une goutte de phénolphtaléine comme indicateur et de l'ammoniaque jusqu'à obtention d'une légère teinte rosée ; la fiole et son contenu sont ensuite placés au bain-marie, jusqu'à ce que l'éther de pétrole soit entièrement chassé, puis on poursuit l'ébullition jusqu'à ce que les vapeurs qui se dégagent n'agissent plus sur le papier de tournesol rouge ; la liqueur, après refroidissement, est titrée de la manière habituelle avec une solution décimale de nitrate d'argent. H. C.

Dosage de la glycérine. — MM. ZEISEL et FAUTO (*Chemiker Centralblatt*, 1902, 1, p. 1424). — Le procédé imaginé par MM. Zeisel et Fauto consiste à prendre un ballon dans lequel on introduit un poids de glycérine ne donnant pas plus de 0 gr. 40 d'iodure d'argent ; on ajoute un petit fragment de brique pour faciliter l'ébullition, puis 5 cc. de solution d'acide iodhydrique de densité 1.9 ; on fait passer dans le mélange un courant lent d'acide carbonique, et l'on distille avec précaution au bain de glycérine ; le distillat traverse un flacon-laveur dont l'eau est chauffée à 60 ou 70 degrés, puis un tube contenant du phosphore rouge humecté d'eau et chauffé aussi à 60-70 degrés ; l'iodure d'isopropyle formé distille ainsi privé d'eau et d'acide iodhydrique, et on le fait arriver dans un flacon contenant 45 cc. d'une solution alcoolique de nitrate d'argent à 40 p. 1.000 ; on peut ajouter à la suite de l'appareil un deuxième flacon contenant également une solution de nitrate d'argent, afin d'éviter toute perte d'iodure d'isopropyle ; la durée de la distillation varie de deux à quatre heures, suivant la rapidité du courant d'acide carbonique ; la distillation terminée, on étend le produit à 450 cc. environ ; on ajoute 10 à 15 gouttes d' $\text{AzO}^3 \text{H}$, et l'on chauffe pendant quelques

instants au bain-marie pour agglomérer l'iodure d'argent qui s'est formé; on sépare celui-ci; on le lave; on le sèche et on le pèse. 1 gr. d'iodure d'argent correspond à 0 gr. 3922 de glycérine.

Ce procédé est applicable aux éthers de la glycérine

Réaction colorée des matières ligneuses; analyse du papier. — M. A. KAISER (*Chem. Zeit.*, 1902, p. 335). — Les matières ligneuses donnent naissance, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, à du furfurol, qui produit, avec l'éther amylsulfurique, des colorations intenses. L'auteur a basé sur cette réaction une méthode de recherche des matières ligneuses, applicable aisément à l'analyse du papier.

Le réactif, l'éther amylsulfurique, se prépare en chauffant à 90 degrés des volumes égaux d'alcool amylique pur et d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'il se produise un faible dégagement gazeux. Une goutte de ce réactif, déposée sur la matière à examiner, donne une coloration qui est d'abord rouge, qui passe ensuite au violet et qui peut aller jusqu'à l'indigo foncé, selon la quantité de matière ligneuse en présence.

Recherche du fluor dans la bière et le vin. — M. K. WINDISCH (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 720). — Parmi les procédés de recherche du fluor dans le vin, celui qui est le plus recommandable est l'essai qui consiste à faire agir l'acide fluorhydrique sur le verre. Dans les liquides riches en sucre, comme la bière, les vins doux, les moûts, on précipite le fluor par le carbonate d'ammonium et le chlorure de calcium ou par la chaux caustique à l'ébullition. Le précipité floconneux se filtre facilement et se détache aisément du filtre après dessiccation. Le précipité, séparé, est calciné sans le filtre car celui-ci contient souvent du fluor. Par ce procédé, on peut retrouver moins de 1 milligr. de fluor par litre. E. S.

La réaction de Helch appliquée à la pilocarpine et à l'apomorphine. — M. A. WANGERIN (*Pharmaceutische Zeit.*, 1902, p. 739). — Helch a proposé, comme réaction caractéristique de la pilocarpine, la coloration violette qui est communiquée à la benzine lorsqu'on agite ce liquide avec une solution de pilocarpine additionnée de quelques gouttes de solution de bichromate de potasse et d'un peu d'eau oxygénée.

L'apomorphine communique à la benzine la même coloration dans les mêmes conditions, avec cette différence toutefois que le bichromate seul suffit pour que la réaction se produise, tandis que la présence simultanée du bichromate et de l'eau oxygénée est nécessaire avec la pilocarpine.

On peut faire varier les conditions de cette réaction.

Si l'on prend 4 cc. d'une solution à 1 p. 100 de chlorhydrate d'apomorphine et qu'on l'additionne de quelques gouttes de solution de bichromate de potasse et de 10 cc. d'éther acétique, ce liquide se colore en violet; si l'on ajoute quelques gouttes de protochlorure d'étain, l'éther acétique se colore en vert, et une nouvelle addition de bichromate ramène la coloration violette.

Si l'on remplace l'éther acétique par la benzine, le toluène, le sulfure de carbone ou le tétrachlorure de carbone, ces dissolvants prennent aussi la coloration violette avec le bichromate de potasse, mais le protochlorure d'étain ne produit pas la coloration verdâtre. Avec le chloroforme, la couleur violette passe au bleu après addition du sel d'étain. Avec l'alcool amylique, la coloration produite par le bichromate de potasse est bleue et non violette, et elle vire au vert par le protochlorure d'étain.

Si l'on répète ces essais avec la pilocarpine, on constate que, avec le chloroforme, la benzine et le toluène, la coloration produite par le bichromate de potasse et l'eau oxygénée disparaît par addition de protochlorure d'étain.

Réaction de l'apomorphine. — M. A. WANGERIN (*Pharmaceutische Zeit.*, 1902, p. 588). — Une solution renfermant 0 gr. 30 d'acétate d'urane et 0 gr. 30 d'acétate de soude dans 100 cc. d'eau donne, avec une solution de morphine, une coloration variant du rouge jacinthe au jaune orangé; avec une solution d'apomorphine, il se produit un précipité brun, qui se redissout, en se décolorant, par l'action des acides étendus, et qui reparait ensuite, mais incolore, par les alcalis. Comme les autres alcaloïdes ne réagissent pas avec la solution d'urane, et comme la morphine et l'oxymorphine réagissent d'une autre manière, cette réaction peut être employée pour identifier l'apomorphine.

C. F.

Strychnine. — M. M. G. BOORSMA (*Pharmaceutical Journal*, 1902, 2, p. 265). — Ce nouvel alcaloïde a été trouvé dans les feuilles fraîches et sèches du *Strychnos nux vomica*. Le rendement est de 10 centigr. par kilogr. de feuilles fraîches. La strychnine est en aiguilles cristallines anhydres, qui commencent à brunir à 240 degrés; elle est moins toxique que les autres alcaloïdes de la noix vomique.

On en trouve dans les feuilles jeunes ou vieilles, dans la pulpe du fruit mûr, dans la coque dure du fruit, ainsi que dans l'enveloppe mince de couleur orangé qui le recouvre. L'écorce et le bois des branches n'en contiennent pas.

Avec SO_4H^2 concentré, la strychnine donne un liquide incolore, devenant jaunâtre à chaud.

La solution sulfurique n'est pas colorée par le bichromate de

potasse, le permanganate de potasse, l'acide chromique, l'oxyde de cérium, le vanadate d'ammonium et les ferricyanures. Le réactif de Froehde donne, à la longue seulement, une coloration bleue. AzO^3H colore en jaune brillant. Le chlorure de zinc ne donne pas de coloration violette comme avec la brucine.

La réaction la plus caractéristique est la suivante : une solution neutre ou faiblement acide de chlorhydrate ou d'azotate de strychnine donne, avec la solution de soude ou de baryte, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif ; la solution devient peu à peu rouge orangé, et, en acidulant, la coloration passe au pourpre de plus en plus intense.

La réaction est sensible à 0,01 avec HCl ; la coloration violette apparaît au bout d'une demi-heure. La strychnine et la brucine ne donnent pas cette réaction.

A. D.

Sucrose. — M. G. TEYXERA (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1902, p. 568). — On vend, sous ce nom, un nouvel édulcorant sous forme d'une poudre blanche, de saveur très douce, possédant un pouvoir sucrant 500 fois plus grand que celui du sucre de canne. Très soluble dans l'eau froide ou chaude, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et la benzine, le sucrose est neutre et donne un résidu à l'incinération.

L'éther ne l'enlève pas à sa solution aqueuse neutre ; mais, si l'on ajoute, au préalable, quelques gouttes d'acide sulfurique, le sucre passe entièrement dans l'éther.

Fondu avec la potasse caustique et repris par l'eau et le chlorure ferrique, le sucrose donne la réaction de l'acide salicylique. Avec SO^4H^2 et la résorcine à chaud, on obtient, par neutralisation avec la potasse, une magnifique fluorescence rouge.

Le produit vendu sous le nom de sucrose n'est autre chose que du saccharinate de soude.

C'est le sucrose à 500° ; on vend aussi du sucrose à 15°, qui n'est autre chose que du sucre ordinaire additionné de 3 p. 100 de sucrose.

A. D.

Présence de cylindres dans des urines ne renfermant pas d'albumine. — M. CRAANDYK (*Correspond. Bl. f. Schweiz. Aertze*, 1902, p. 299). — Pour l'auteur, il est possible de rencontrer des cylindres dans des urines privées d'albumine. Si le fait s'observe aujourd'hui plus fréquemment, cela tient à l'amélioration dans la façon de prélever le sédiment par la centrifugation ; on ne peut nier que, en laissant le sédiment se déposer lentement, les cylindres puissent être *digérés* par les peptones qui, dans l'albuminurie, sont si fréquentes. On trouve, en effet, qu'après un long repos, le nombre des cylindres diminue et même qu'ils disparaissent tout à fait dans certains cas. En conséquence, le dépôt du sédiment, dans un endroit frais, ne

doit pas dépasser quatre à six heures. Ensuite l'urine est centrifugée, pour séparer les rares cylindres qu'elle peut renfermer ; par le repos, on sépare les parties denses, tandis que le reste est ensuite passé à la machine centrifugeuse.

C. F.

Chlorate de potasse contenant du zinc. — M. D. VITALI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1902, p. 257). — Cette impureté provient de la méthode de fabrication du produit par le procédé de K. J. Bæyer. Dans ce procédé, on fait agir le chlore sur l'oxyde de zinc en suspension dans l'eau froide.

On obtient ainsi du chlorure et de l'hypochlorite de zinc ; le produit de la réaction, étant chauffé à 90-95 degrés avec du chlorure de potassium, donne du chlorate de potasse et du chlorure de zinc. Le chlorate cristallise, mais il peut entraîner des traces de zinc, qui sont susceptibles d'induire en erreur un expert qui emploierait ce chlorate pour détruire les matières organiques dans une recherche toxicologique. On purifie très facilement le chlorate de potasse en l'additionnant de quelques gouttes de sulfure d'ammonium : on fait cristalliser après filtration.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Etat actuel de nos connaissances sur les oxydases et les réductases, par M. Emm. Pozzi-Escot. — 1 vol. de 235 pages (Vve Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix : 4 fr. — L'étude des diverses diastases a fait de grands progrès dans ces dernières années. Dans le présent volume, M. Pozzi-Escot a étudié plus spécialement les diastases oxydantes et réductrices. Les premières sont bien connues depuis les beaux travaux de M. Bertrand sur la laccase. M. Pozzi-Escot décrit les oxydases suivantes : laccase, tyrosinase, bolétol, œnoxydase, maloxydase, spermase.

Les diastases réductrices sont moins connues. C'est Rey-Pailhade qui a extrait, pour la première fois, en 1885, une de ces diastases, à laquelle il a donné le nom de *philothion*. Il préparait cette diastase au moyen de la levure de bière et montrait qu'elle produit, en présence du soufre, de l'hydrogène sulfuré. M. Pozzi-Escot a extrait du *Koji* japonais une diastase réductrice, secrétée par l'*Eurotium orizæ*, qu'il a nommée *Jacquemase*.

Après avoir décrit les propriétés et le mode de préparation des diverses diastases oxydantes et réductrices, l'auteur consacre le chapitre final de son volume au mécanisme de l'action diastasique et au mode d'action des diastases douées de propriétés oxydantes et réductrices. Le livre de M. Pozzi-Escot intéressera les chimistes soucieux de connaître les questions si importantes que soulèvent l'étude des diastases.

Rapport sur la limitation des doses d'acide sulfureux dans les vins, par M. L. MATHIEU, directeur de la Station œnologique de Bourgogne. — Dans ce rapport, M. Mathieu examine d'une manière très complète la question du soufrage des vins. Dans la première partie, il examine les diverses formes sous lesquelles se rencontre le soufre dans les vins, c'est-à-dire les composés naturels du soufre qui existent dans cette boisson et les divers produits sulfureux utilisés pour leur traitement. La seconde partie est relative à l'action de l'acide sulfureux sur le vin; la troisième partie traite de l'action hygiénique des vins additionnés de produits sulfureux. M. Mathieu cite *in extenso*, dans ce chapitre, les recherches physiologiques du Dr Leuch sur les vins soufrés. Dans le quatrième chapitre, M. Mathieu se demande si l'on doit réglementer le soufrage, et, dans le cas de l'affirmative, quelles sont les conditions que doit remplir la réglementation. Dans le cinquième chapitre, il étudie les diverses méthodes analytiques. Dans le chapitre VI, il fait connaître les législations étrangères sur la question, et, enfin, dans le chapitre VII, il propose un projet de législation pour la France.

M. Mathieu est d'avis de réglementer le soufrage; il fait une distinction entre l'acide sulfureux libre et l'acide sulfureux combiné, et il fait également une distinction entre les diverses sortes de vins: vins de consommation courante, vins de liqueur, vins fins et vins médicaux. Pour les vins de consommation courante, M. Mathieu propose de fixer à 30 milligrammes par litre la teneur maxima en acide sulfureux libre, et à 200 milligrammes par litre la teneur en acide sulfureux total.

Annuaire du Bureau des longitudes pour 1903. — 1 vol. de 850 pages (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands Augustins), prix: 1 fr. 50. — Ce petit volume compact contient, comme toujours, une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de science. Parmi les notices de cette année, signalons tout spécialement celle de M. Radau, sur les *sur les étoiles filantes et les comètes*, celle de M. Janssen, *Science et Poésie*, et enfin les Discours prononcés aux obsèques de MM. Faye et Cornu.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3^e.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvelle méthode d'analyse des absinthes,

Par MM. SANGLÉ-FERRIÈRE et CUNIASSE (1).

Il est intéressant de déterminer la nature de l'alcool ayant servi à la préparation de l'absinthe.

On sait, en effet, que ce spiritueux, fortement aromatisé, peut servir à l'écoulement des mauvais alcools très chargés en impuretés.

Le principe de la méthode que nous avons imaginée consiste à fixer les essences au moyen du noir animal. Voici quel est le mode opératoire que nous suivons pour procéder à l'analyse :

On prend très exactement le degré alcoolique apparent de l'absinthe à 15 degrés, et l'on ajoute une quantité d'eau calculée de façon à obtenir un mélange à 25° d'un volume total de 600 cc.

Soit T le titre alcoolique apparent de l'absinthe et D la densité correspondante. Pour obtenir 600 cc. d'un mélange à 25° d'alcool, en tenant compte de la contraction, il faut prendre $V = \frac{15000}{T}$ d'absinthe en volume et y ajouter un volume d'eau déterminé d'après l'équation suivante :

$$x = 582,4 - VD$$

582,4 représentant le poids de 600 cc. d'alcool à 25°, dont la densité est égale à 0.97084.

On place les 600 cc. de liquide ainsi obtenus dans un flacon, et l'on y ajoute 40 gr. de noir spécial Poulenc P.-W. On laisse en contact pendant 24 heures, en agitant de temps en temps.

On filtre ; on prélève 300 cc. de liquide absolument limpide, et l'on distille à feu nu, dans un ballon à col court, en recueillant exactement 300 cc. de distillatum.

On détermine exactement le degré de cet alcool à la température de 15 degrés.

Soit t le titre alcoolique trouvé.

L'alcool total des 300 cc. $\Rightarrow t \times 3$ en volumes.

(1) Dans un ouvrage publié récemment (Sanglé-Ferrière et P. Cuniasse, *Nouvelle méthode d'analyse des absinthes*, V^o Ch. Dunod, éditeur, Paris), nous avons indiqué d'une manière très complète les recherches que nous avons faites sur cette question. Les lecteurs pourront se reporter à ce volume.

L'alcool total des 600 cc. $= \frac{t \times 3 \times 6}{5}$, qui correspond à un volume V d'absinthe ; l'alcool total des 100 cc. d'absinthe sera :

$$\frac{t \times 3 \times 6 \times 100}{5 \times V} = \frac{t \times 3 \times 6 \times 20}{V} = \frac{360 \times t}{V}$$

Cet alcool, privé d'essence et au titre t , sert à l'application de la méthode habituelle d'analyse par fonctions chimiques pour la détermination du coefficient de pureté (1).

On y dose les éthers sur 50 ou 100 cc. d'alcool traités par la liqueur de potasse normale décime, en présence d'une goutte de phtaléine du phénol. Après saturation complète, on ajoute un excès de 10 cc. de liqueur de potasse normale décime. On porte au réfrigérant ascendant, et l'on fait bouillir pendant une heure. Après refroidissement, on verse 10 cc. de liqueur normale décime d'acide sulfurique, et l'on ramène à saturation avec la liqueur alcaline.

Le nombre de centimètres cubes n trouvés, correspondant à la quantité de potasse ayant servi à la saponification des éthers $\times 0,0088 \times 20$ ou $n \times 0,176$ (si la prise d'essai était de 50 cc.), donne la teneur en éthers.

Ce chiffre correspond à la quantité d'éthers exprimée en acétate d'éthyle par litre d'alcool au titre t . Pour avoir la quantité d'éthers contenus dans 100 cc. d'alcool à 100°, on applique la

formule : $\frac{E \times 100}{t}$.

On dose les aldéhydes colorimétriquement à l'aide du bisulfite de rosaniline.

On opère comparativement avec le colorimètre de Dubosq, en se servant d'une solution titrée à 0 gr. 050 d'aldéhyde acétique par litre d'acool pur à 50°.

Ce dosage doit être fait sur l'alcool t ramené à 50° à l'aide des tables de MM. Ch. Girard et L. Cuniasse.

Lorsqu'on a obtenu ainsi le chiffre d'aldéhydes pour un litre d'alcool t ramené à 50°, on calcule la quantité d'aldéhydes pour 100 cc. d'alcool à 100°.

$$\frac{a \times V = a'}{\frac{a' \times 100}{t}}$$

(1) Voir Ch. Girard et P. Cuniasse, *Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux*, Masson, éditeur, et X. Rocques, *Analyse des eaux-de-vie*, Masson, éditeur.

a = aldéhydes trouvées par litre d'alcool à 50°.

V = volume obtenu après la concentration de l'alcool à 50°.

t = titre de l'alcool avant concentration.

On pratique dans les mêmes conditions les dosages du furfurool et des alcools supérieurs.

Le furfurool se dose colorimétriquement à l'aide de l'acétate d'aniline et comparativement avec une solution titrée de furfurool à 0 gr. 005 par litre dans l'alcool pur à 50°.

Les alcools supérieurs sont dosés colorimétriquement, en utilisant l'action de l'acide sulfurique pur monohydraté sur l'alcool ramené à 50°, après traitement à l'aide du chlorhydrate de métaphénylènediamine et comparativement à une solution titrée d'alcool isobutylique à 0 gr. 50 par litre dans l'alcool pur à 50°.

On dose l'acidité directement sur le spiritueux même, à l'aide de la liqueur de potasse normale décime, en faisant des touches sur le papier de tournesol sensible.

Sur la composition des blés durs et sur la constitution physique de leur gluten,

Par M. E. FLEURENT,

Professeur au Conservatoire des Arts-Métiers.

Dans le courant de l'année 1899, j'ai publié, dans le *Bulletin du Ministère de l'Agriculture* (1), un long mémoire contenant les résultats des recherches poursuivies, en collaboration avec mon regretté maître Aimé Girard, sur la valeur industrielle des blés tendres français et étrangers. Ce travail appelait, comme complément, l'étude des blés durs que l'agriculture et le commerce étrangers offrent à la meunerie française ; ce sont les principales observations recueillies qui font l'objet de la présente note.

On sait que Marseille est le grand centre d'arrivage et de mouture des blés durs destinés à notre consommation et à notre commerce d'exportation. En général, ces blés ont, comme pays d'origine, la Russie méridionale, l'Algérie, ainsi que la Tunisie. Depuis quelque temps, cependant, on y voit offrir, par le commerce américain, un blé du Canada qui contient un mélange de 25 à 30 p. 100 de blé tendre ou métadin. Les blés durs dont la composition est donnée ci-dessous ont été choisis parmi les bons types commerciaux par M. Agelasto, président du Syndicat des minotiers et semouliers de Marseille, pour les variétés de Russie et d'Afrique,

(1) *Bulletin du Ministère de l'Agriculture*, 1899, n° 6.

et par M. le Consul général des États-Unis pour la variété *Canadian goose wheat*. Ils appartiennent à la récolte de 1900. Les produits parvenus à mon laboratoire ont été, après nettoyage et avant tout essai, mélangés par mes soins, de manière à constituer des échantillons moyens.

L'analyse en a été faite par la méthode préconisée par Aimé Girard et par moi-même, et je donne ici les chiffres relatifs à la composition des blés entiers, réservant pour un travail plus détaillé les résultats concernant la farine à 70 p. 100 d'extraction et les bas produits et issues à 30 p. 100 de refus.

	Blé de Russie (Taganrog).	Blé d'Afrique.	Canadian goose wheat
Poids moyen d'un grain.....	0,032	0,048	0,037
Constitution du grain	Amande.....	84,95	84,99
	Germe.....	2,00	1,50
	Enveloppes.....	13,05	13,51

Composition du blé entier.

Eau	11,42	11,34	11,36
Matières azotées	Gluten.....	14,76	11,00
	solubles (diastases, etc).....	2,25	1,82
	ligneuses de l'enveloppe.....	1,92	1,90
Amidon.....	51,15	55,05	54,55
Matières grasses.....	1,18	1,93	2,10
Hydrates de carbone	Sucres.....	2,14	2,68
	Galactine.....	0,65	0,46
	autres de l'enveloppe....	1,76	2,19
Celluloses.....	9,73	9,40	9,24
Matières minérales.....	1,56	1,42	1,35
Inconnu et perte.....	1,48	0,80	1,54
Total.....	100,00	100,00	100,00

De ce tableau on peut tirer les conclusions générales suivantes;

1° Les blés durs contiennent au moins 2,5 p. 100 d'albumen de plus que les blés tendres, dans lesquels la proportion atteint seulement en moyenne 82,50 p. 100;

2° Ils sont plus riches en gluten que les plus riches des blés tendres; sous ce rapport, le blé de Taganrog est particulièrement remarquable, et cela explique la réputation dont il jouit auprès des meuniers.

3° Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer pour les blés tendres, ici encore on retrouve les observations suivantes: d'une part, la somme du gluten et de l'amidon est un nombre constant égal à 65; d'autre part, la somme des sucres et des matières azotées solubles est également constante et est égale à 5, supérieure de 1,5 p. 100 à celle observée pour les blés tendres ramenés à 12,5 p. 100 d'eau.

Ceux-ci, en effet, contiennent de 1 à 1,7 p. 100 de sucre en moins que les blés durs. Les chiffres que je viens d'indiquer sont légèrement inférieurs pour le *Canadian goose wheat*, mais cette infériorité peut se calculer mathématiquement en tenant compte des 25 à 30 p. 100 des grains tendres ou métadins que ce blé contient. Dans tous les cas, ces observations sont générales pour tous les blés et permettent d'avoir, sur la formation de leur albumen, des idées particulières sur lesquelles j'ai l'intention de revenir.

4° Lorsqu'on dose, d'une part, au moyen du densimètre que j'ai construit à cet effet (1), d'autre part, en employant la méthode pondérale que j'ai décrite antérieurement, les proportions de gliadine contenue dans les farines de blé dur, on s'aperçoit que les résultats ne sont pas concordants. Il n'y a pas lieu de s'en étonner, puisque le densimètre est établi sur les données sensiblement fixes des farines de blés tendres, qui contiennent de 1,5 à 2 p. 100 de matières solubles en moins que les farines de blés durs. Si cependant on fait la correction relative à ces matières solubles (sucres pour la presque totalité), on trouve encore, par le densimètre, une quantité de gliadine inférieure de 10 à 15 p. 100 à celle trouvée par la méthode pondérale. J'ai cherché la raison de cette anomalie, et je l'ai trouvée dans la présence, parmi les constituants du gluten des blés durs, d'une forte quantité de cette conglutine, dont j'ai indiqué jadis (2) les propriétés et qui ne forme que 1 p. 100 environ du gluten des blés tendres. C'est ainsi que la composition du gluten de la farine de blé de Taganrog a été trouvée :

Gliadine	46,45 p. 100
Gluténine.....	37,89 —
Conglutine.....	15,66 —

Le gluten des blés durs est donc une source importante de conglutine. Sa composition physique explique sa ténacité particulière, son manque absolu d'élasticité, qui donne au produit obtenu par pétrissage une dureté caractéristique. Nous trouvons encore dans ce fait l'explication de la destination toute spéciale des farines de blés durs ; on sait, en effet, qu'elles ne servent qu'exceptionnellement à faire un mauvais pain et qu'elles sont surtout utilisées à la fabrication des diverses pâtes alimentaires.

(1) Voyez *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 6.

(2) *Annales agronomiques*, 2^e série, 4^e année, 1898, t. I.

Alcoométrie pondérale ; méthode pour le dosage de l'alcool et de l'extrait dans les vins,

Par M. DEMICHEL.

Depuis de nombreuses années déjà, divers auteurs, ingénieurs, chimistes, distillateurs, négociants, préconisent la suppression de l'alcoométrie volumétrique et son remplacement par le système pondéral.

Ce changement serait certainement avantageux, parce qu'il permettrait des manipulations plus rapides, en supprimant les inconvénients résultant du phénomène connu de la contraction. En effet, le poids total est la somme des poids composants, tandis que le volume final est inférieur à la somme des volumes constituants.

Dans les laboratoires, particulièrement, où l'on a de fréquents mélanges à préparer, cette propriété est précieuse, parce qu'elle donne le moyen de calculer par avance les poids des liquides à mélanger, pour obtenir un poids donné d'un produit déterminé. Cette opération, on le sait, est impraticable avec les volumes ; on ne réussit qu'à l'aide de tâtonnements.

La méthode pondérale conduirait encore à un avantage notable dans le cas particulier de l'analyse des vins communs, parce qu'elle permettrait d'obtenir le poids de la matière extractive, en même temps que le poids réel de l'alcool.

Prenons, en effet, un ballon de capacité convenable, arbitraire d'ailleurs, mais déterminée par un trait gravé sur le col ; remplissons-le jusqu'à ce trait avec le liquide à étudier et pesons ; soit P le poids trouvé.

Distillons dans la forme ordinaire et recueillons le produit dans le même ballon ; complétons, d'abord, le *volume initial* avec de l'eau et pesons de nouveau ; soit P' le poids observé ; enfin, ajoutons encore de l'eau, de façon à reconstituer le *poids initial* P. Dans ce dernier liquide nous plongeons l'alcoomètre pondéral, qui nous fait connaître immédiatement le poids réel d'alcool contenu dans 100 kilogr. du liquide expérimenté.

Comparons maintenant les poids P et P'.

Le premier se compose de trois éléments principaux ; l'eau, l'alcool et les sels ou matières dissoutes. Je désigne ces trois parties respectivement par H, A et S, et je puis écrire :

$$P = H + A + S$$

Le poids P' se compose encore des deux premiers éléments, mais le troisième est remplacé par un volume égal d'eau. En

appelant d la densité moyenne des matières dissoutes, leur volume est $\frac{S}{d}$ et le poids de l'eau substituée est $\frac{S}{d} \times e$, e étant le poids spécifique de l'eau à 15 degrés ; par suite, on peut écrire aussi :

$$P' = H + A + \frac{S}{d} \times e.$$

En retranchant ces deux égalités l'une de l'autre, il vient

$$P - P' = S - \frac{S}{d} e = S \frac{(d - e)}{d}$$

d'où :

$$S = \frac{(P - P') d}{d - e}$$

Prenons, avec M. Houdart, $d = 1,94$, et il en résulte :

$$S = \frac{1,94 (P - P')}{1,94 - 0,99916} = 2,062 (P - P');$$

c'est la formule même qui est employée par M. Houdart et qui a servi de base à son œnobaromètre ; les poids spécifiques y sont remplacés par les poids observés.

La proportion en poids par kilogramme s'obtient par le quotient $\frac{S}{P}$, puisque le poids S de la matière extractive est fourni par le poids de liquide P .

On pourrait objecter que l'emploi d'une balance est une complication, parce que tout le monde ne possède pas une balance de précision. Il n'en est nullement besoin, et l'on peut se contenter d'une bonne balance ordinaire ou d'un trébuchet, car, si l'on pèse 100 gr. à 1/2 gr. près, c'est-à-dire à 1/200 près, on se trouve exactement avoir la même approximation que dans la lecture des alcoomètres. Ceux-ci, en effet, ne peuvent recevoir de grandes dimensions, puisqu'ils doivent servir avec des échantillons de petit volume ; par suite l'observation ne peut être très précise.

Il est facile de montrer, d'ailleurs, qu'on peut se passer entièrement de la balance, pourvu qu'on possède un densimètre. Celui-ci peut même être l'œnobaromètre Houdart, car, aux indications de l'instrument, il suffit d'ajouter 916, pour avoir le poids spécifique correspondant.

Supposons donc que nous prenions un volume arbitraire toujours, mais donné, de liquide, que j'appelle v , et soit g le poids spécifique de ce liquide ; le poids mis en œuvre est donc $P = vg$. Après la distillation, on ramène le produit distillé au même vo-

lume initial ; on prend l'indication de l'alcoomètre pondéral A , et aussi le poids spécifique g' , avec l'œnobaromètre ou à l'aide des tables ; on a donc recueilli un poids $P' = v g'$.

Le poids d'alcool A est celui qui se trouve contenu dans 100 kilogr. du liq. P' , tandis que nous avons besoin de le connaître pour 100 kilogr. du liquide P . Mais nous avons la proportion :

$$\frac{P}{P'} = \frac{\text{X contenu dans 100 kilogr. de vin}}{\text{A contenu dans 100 kilogr. de distillat.}}$$

Par suite, $X = \frac{A P}{P'}$. Mais les deux égalités ci-dessus donnent

$$\frac{P}{P'} = \frac{g}{g'} ; \text{ donc } X = A \frac{g}{g'}.$$

Le poids X peut donc être obtenu par une simple proportion, si l'on joint à l'observation alcoométrique celle des poids spécifiques.

Ce calcul très élémentaire peut encore être simplifié, en profitant de cette remarque que les poids spécifiques g et g' sont, en définitive, très peu différents de celui de l'eau. Je pose donc :

$$g = 1 - \alpha \quad ; \quad g' = 1 - \beta,$$

d'où je déduis $X = A \frac{1 - \alpha}{1 - \beta} = A (1 - \alpha + \beta)$ avec une approximation suffisante. Mais on voit aussi que

$$g - g' = -\alpha + \beta$$

d'où il résulte finalement :

$$X = A (1 + g - g').$$

On fera donc la différence des deux poids spécifiques observés ; on y ajoutera l'unité α , et l'on multipliera la somme par l'indication alcoométrique.

Il est bien entendu que, dans ces diverses opérations, on doit observer des liquides amenés à une même température, pour que les données des calculs soient exactes.

On voit, par ce qui précède, que l'application de la méthode pondérale n'apportera pas de changements importants aux procédés actuellement en usage, et qu'il suffira de posséder les tables de correction pour tenir compte des variations de température.

Dans la période transitoire, pendant laquelle les deux méthodes se trouveront appliquées, on aura besoin, en outre, d'une table de correspondance des poids en volumes pour la température de 15 degrés. Il n'y a aucune difficulté à l'établir, en prenant pour base la table officielle du 31 décembre 1884.

Calcul du sucre vrai dans les chocolats (1),

Par M. ALEX. LEYS.

Le dosage du saccharose dans les chocolats se fait habituellement en pesant 10 gr., qu'on dissout dans un ballon de 100 cc. avec un peu d'eau ; on complète le volume après défécation et l'on examine la liqueur au polarimètre ; α , l'angle lu, multiplié par 0,752, donne la teneur en saccharose des 10 gr. de chocolat (formule approchée de Schmitz).

Cette teneur est ce qu'on peut appeler le sucre apparent. On néglige, en effet, le volume de la partie insoluble et l'on commet ainsi une erreur non négligeable.

M. Carles a indiqué la formule suivante, pour calculer le sucre réel :

$$x = N - \frac{N \times 8,10}{100},$$

où N est le nombre lu sur la division saccharimétrique, quand on opère sur 16 gr. 20 de chocolat dissous dans 100 cc. ; mais cette dernière a le tort grave de ne s'appliquer qu'à un chocolat théorique, formé de 50 parties de sucre et de 50 parties d'insoluble, en admettant, de plus, que cet insoluble ait une densité voisine de l'unité. Aussitôt qu'un chocolat s'écarte de cette composition, la formule n'est plus applicable. Or, il en est presque toujours ainsi, car les chocolats qui se trouvent dans le commerce offrent une composition variable, et leur insoluble présente, à côté du cacao, des proportions parfois assez fortes de coques pulvérisées, mélangées d'une petite quantité d'oxyde ferrique et de silice, et tous ces corps sont de densité différente.

Aussi, dans le but d'évaluer exactement la teneur d'un chocolat en saccharose, avons-nous établi une formule qui repose sur les considérations suivantes :

Prenons un ballon de 100 cc., renfermant un certain poids de chocolat ; après dissolution, déféquons par le sous-acétate de plomb et complétons 100 cc. Par le repos, la partie insoluble (cacao et précipité plombique) gagne le fond du ballon, laissant au-dessus un liquide clair. A ce moment, divisons par la pensée le volume de ce ballon en deux parties de 50 cc. ; la partie supérieure comprendra uniquement une solution de saccharose, tandis que la partie inférieure sera formée d'un certain volume v de solution sucrée et d'un volume V d'insoluble.

Faisons deux prises d'essai de 5 et de 10 gr. de chocolat, mises

(1) Travail fait au Laboratoire municipal de Paris.

chacune dans un ballon de 100 cc. Soient V le volume de cacao et de précipité plombique, v le volume de la solution sucrée nécessaire pour compléter les 50 cc. inférieurs, et P le poids de sucre dans les 50 cc. supérieurs pour la prise d'essai de 5 gr.

V' , v' et P' , volumes et poids pour la prise d'essai de 10 gr.

On peut écrire les trois égalités suivantes :

1° Que deux fois le poids du sucre de la première prise d'essai correspond au poids du sucre de la seconde prise d'essai :

$$2 \left[\frac{P(50 + v)}{50} \right] = \frac{P'(50 + v')}{50};$$

2° Que le volume total est le même dans les deux ballons :

$$V + v + 50 = 2V + v' + 50;$$

3° Que le rapport des volumes de liquide dans les deux ballons pour les 50 cc. inférieurs est celui de 50 cc., d'où l'on retranche, dans les deux cas, le volume du cacao :

$$\frac{v}{v'} = \frac{50 \times V}{50 - 2V}$$

On en tire la valeur de v' :

$$v' = 50 \frac{3P - P'}{P' - P}$$

Désignons maintenant par Q la quantité apparente de sucre obtenue en multipliant l'angle α de déviation au polarimètre par 0,752 pour le ballon renfermant 5 gr. de chocolat ; par Q' la quantité apparente de sucre pour le ballon renfermant 10 gr. de chocolat, et par Q_1 la quantité vraie de sucre dans 10 gr. de chocolat. On peut poser que les quantités de sucre sont entre elles comme les volumes qui les renferment :

$$\frac{Q_1}{Q'} = \frac{(50 + v')}{100}.$$

En combinant cette égalité avec celle trouvée précédemment,

$$v' = 50 \frac{3P - P'}{P' - P},$$

on tire

$$Q_1 = \frac{PQ'}{P' - P}$$

et comme

$$Q = 2P, \quad Q' = 2P'$$

on a finalement

$$Q_1 = \frac{QQ'}{Q' - Q}.$$

ou

$$Q_1 = 0,752 \left(\frac{\alpha\alpha'}{\alpha' - \alpha} \right).$$

Il suffit de faire 2 pesées de 5 et 10 gr. de chocolat, qu'on dissout chacune dans 100 cc. et qu'on observe au polarimètre, sans s'inquiéter de la partie insoluble. Les valeurs trouvées pour les angles α et α' sont introduites dans la formule, qui donne exactement Q_1 , quantité de sucre vraie dans 10 gr. de chocolat.

Nous donnons, pour terminer, une série d'analyses de chocolats où le sucre a été dosé par la méthode habituelle et par notre formule :

Sucre apparent		Sucre vrai	
61,66	p. 100 gr.	59,57	p. 100 gr.
49,10	—	45,18	—
59,85	—	57,47	—
59,10	—	56,17	—
64,67	—	61,71	—
60,16	—	58,07	—
62,86	—	58,49	—
58,35	—	55,97	—
61,13	—	59,22	—
54,89	—	50,50	—

Sur l'analyse des jaunes d'œufs,

Par M. FERDINAND JEAN.

A propos de l'analyse des jaunes d'œufs, M. Ferdinand Jean nous demande l'insertion de la lettre ci-dessous, dans la pensée que les lecteurs des *Annales* pourront contribuer, par leurs avis, à résoudre la question posée par lui :

« Monsieur le Secrétaire général de l'Association internationale des chimistes de l'industrie du cuir.

« Le prix des jaunes d'œufs destinés à la mégisserie étant basé sur la teneur en matière grasse, et la valeur de l'unité de l'huile d'œufs étant de plus de 3 fr. le kilog., il est extrêmement important que les chimistes se mettent d'accord sur la méthode à employer pour l'extraction de cette huile ; car, selon qu'on emploie tel ou tel dissolvant, les résultats varient très notablement, comme le montrent les résultats ci-dessous, obtenus en traitant 5 gr. du même jaune d'œuf desséché.

« Extraction à l'éther de pétrole : 2.412, soit 48.24 d'huile pour 100 de jaune sec ;

« Extraction à l'éther sulfurique : 2.541, soit 50,83 d'huile pour 100 de jaune sec ;

« Extraction au sulfure de carbone : 2.522, soit 50,45 d'huile pour 100 de jaune sec ;

« Extraction au tétrachlorure de carbone : 2.516, soit 50,30 d'huile pour 100 de jaune sec ;

« Extraction au chloroforme : 2.883, soit 57,66 d'huile pour 100 de jaune sec.

« Dans un autre essai, en opérant par extractions successives, nous avons trouvé :

« Première extraction à l'éther de pétrole : 27,23 d'huile pour 100 de jaune sec ;

« Deuxième extraction à l'éther sulfurique à 65° : 1,05 d'huile pour 100 de jaune sec ;

« Troisième extraction au chloroforme : 1,37 d'huile pour 100 de jaune sec ;

« Quatrième extraction à l'alcool absolu, après enlèvement des sels solubles dans l'eau : 1,32 d'huile pour 100 de jaune sec.

« Soit au total : 30,97 p. 100 de matières solubles dans les dissolvants.

« Dans le mémoire sur l'analyse des jaunes d'œufs que j'ai présenté en 1900 au Congrès de chimie appliquée, j'avais indiqué comme dissolvant l'éther de pétrole, parce que ce produit ne dissout ni sels, ni lécithine. Si l'on considère la lécithine comme partie constituante de l'huile d'œufs, il conviendrait d'employer, ce me semble, comme dissolvant, le chloroforme, de préférence à l'éther éthylique et aux autres dissolvants, bien que le chloroforme ne dissolve pas la totalité de la lécithine, comme le montre l'extraction n° 4, pratiquée avec l'alcool absolu.

« L'éther sulfurique ne dissout pas toute la lécithine et il a l'inconvénient de dissoudre du chlorure de sodium ; ainsi, dans les 1,05 p. 100 de soluble dans l'éther éthylique à 65°, nous avons trouvé 0,072 p. 100 de chlorure de sodium.

« A notre avis, il y a lieu de se prononcer entre deux dissolvants : 1° l'éther de pétrole, qui ne dissout que l'huile ; 2° le chloroforme, qui dissout en même temps la cholestérine et une partie de la lécithine.

« Etant démontré qu'en opérant sur le même jaune d'œuf, on obtient, par extraction à l'éther de pétrole, 27,23 p. 100, contre 29,65 si l'on fait l'extraction au chloroforme, l'écart, qui est de 2,42 p. 100, se traduit par une différence de prix de 6 à 7 francs par 100 kilogr. de jaunes d'œufs ; on comprend, dès lors, combien il est important, pour les industriels et pour les chimistes,

que l'accord se fasse sur le dissolvant à employer pour le dosage de l'huile dans les jaunes d'œufs.

« J'ai pensé, Monsieur le Secrétaire général, que le Comité de l'Association internationale des chimistes de l'industrie du cuir voudrait bien faire connaître un avis officieux sur cette question, en attendant qu'elle puisse être soumise à la prochaine réunion générale de l'Association ; c'est pourquoi je vous prie de bien vouloir transmettre la présente communication au Président de notre Association.

« Veuillez agréer, Monsieur le Secrétaire général, l'assurance de mes meilleurs sentiments.

« FERDINAND JEAN ».

Nouveau procédé d'assainissement des eaux par l'action combinée du peroxyde de fer et de l'oxyde hypochloreux (ferrochlore).

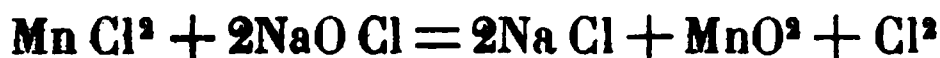
Par M. DUYK

Chimiste au ministère des Finances et des Travaux Publics.

(Suite) (1)

Action des sels métalliques sur les hypochlorites. — Nous avons voulu substituer à l'acide minéral un acide faible, tel que l'acide carbonique ; on sait que ce composé attaque l'hypochlorite de chaux en mettant en liberté, suivant les circonstances, du chlore ou de l'acide hypochloreux ou un mélange des deux, mais son emploi ne nous a point paru économique.

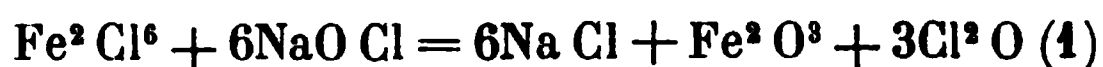
Nous avons alors cherché à faire intervenir certains sels métalliques, et nous avons remarqué que, dans ces conditions, la décomposition se faisait régulièrement et qu'elle était complète des deux côtés : un oxyde métallique se précipite à l'état hydraté, tandis que se dégage du chlore ou de l'acide hypochloreux, suivant que le sel mis en expérience se trouve au minimum ou au maximum d'oxydation. L'action d'un sel manganueux sur un hypochlorite est, d'ailleurs, connue : il se produit, lorsqu'on les fait réagir, un précipité noir de peroxyde de manganèse et un dégagement de chlore, d'après l'équation :



Remplaçant le sel manganueux par un sel manganique, ou mieux par un sel ferrique, nous avons obtenu, en même temps qu'un précipité d'hydroxyde ferrique, un dégagement d'oxydes de chlore, où domine l'anhydride hypochloreux.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 13.

On pourrait interpréter ces faits de la façon suivante :



ou, si l'on veut :



Les choses se passent d'une manière analogue dans le cas où, au lieu d'un sel ferrique (chlorure ou sulfate), on fait intervenir d'autres sels métalliques, le chlorure ou le sulfate d'aluminium, par exemple.

On peut indifféremment faire usage d'hypochlorite de soude, de potasse ou de chaux.

Pour effectuer les expériences qui vont être décrites plus loin, on a fait usage de solutions étendues des produits précités.

Une solution de chlorure ferrique à 2 p. 100, versée graduellement dans une solution décantée d'hypochlorite de même concentration (2) (titre chlorométrique 110-115), donne lieu à la production, au sein du liquide, d'un abondant précipité brun rouille, qui, si l'on ajoute un excès de sel de fer, se dissout dans celui-ci, en même temps que la coloration brune du mélange s'accroît de plus en plus. L'atmosphère du récipient où se passe la réaction se remplit d'un gaz dont l'odeur rappelle à la fois celles de l'ozone et de l'acide hypochloreux.

Si l'on étend d'eau la liqueur brune obtenue et qu'on ajoute au liquide quelques cristaux de sulfate de soude, tout l'hydroxyde ferrique formé se sépare, et la solution surnageante est incolore, si la proportion de sel ferrique ajouté n'a pas été trop grande. Cette solution, filtrée au besoin, renferme de l'acide hypochloreux. Cet acide a été identifié par la méthode de Wolters (3), laquelle consiste à agiter le liquide à analyser avec du mercure ; comme il fallait s'y attendre, il s'est formé une forte quantité de

(1) L'influence du fer sur l'hypochlorite de soude a été établie récemment par Musprath et Smith (*Journ. of the Society of chem. Industry*, 1898, p. 1902, et 1899, p. 210). Ces auteurs attribuent à l'action catalytique de petites quantités de fer qui s'y trouveraient à l'état de ferrate la décomposition spontanée des solutions d'hypochlorite de soude du commerce.

(2) Nous considérons comme donnant l'idée la plus nette de la composition du chlorure de chaux, la formule proposée par Stahlschmidt. Selon cet auteur, le chlorure de chaux sec peut être considéré comme ayant la formule $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OCl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{smallmatrix}$. La chaux libre et l'humidité qui accompagnent le produit commercial forment ensemble environ 13 p. 100 du poids total. La solution dans l'eau donnerait lieu à la formation d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium $2 \text{Ca} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OCl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{smallmatrix} = \text{Ca Cl}^2 + \text{Ca (O Cl)}^2$.

(3) *Journ. prakt. Chem.*, (2), T. X, p. 128.

chlorure mercurique, qui démontre la présence de l'acide hypochloreux.

Lorsqu'on fait intervenir un sel de fer au maximum, la réaction est un peu plus compliquée que celle indiquée par la formule indiquée plus haut. On constate, en effet, d'une manière constante, toutes choses étant égales, que le titre chlorométrique du liquide séparé du précipité ferrique insoluble décroît à mesure que la quantité de sel de fer entré en réaction a été plus considérable.

Ce fait a été vérifié par les expériences suivantes : on introduit dans des ballons jaugés à 100 cc., d'une part, un même volume de solution de chlorure de chaux (claire) à 2 p. 100, dont le titre chlorométrique a été établi préalablement, et, d'autre part, des quantités variables de perchlorure de fer en solution à 2 p. 100 ; on ajoute au mélange quelques cristaux de sulfate sodique, dans le but de provoquer la séparation du précipité ferrique, dont l'apparence, au sein du liquide, est plus ou moins colloïdale ; on complète le volume à 100 cc. avec l'eau distillée ; on agite et l'on filtre ; si la quantité de fer entrée en réaction n'est pas trop considérable, le liquide filtré est incolore ; dans le cas contraire, il est plus ou moins coloré en jaune, et alors, on élimine l'excès de fer en agitant la liqueur avec une pincée de carbonate de chaux ; les liquides filtrés, incolores, sont maintenant soumis à l'examen chlorométrique, en faisant usage de la méthode à l'hyposulfite.

Le terme de comparaison ayant été un hypochlorite de chaux titrant 23,78 degrés anglais, on a constaté les abaissements suivants de sa richesse chlorométrique initiale, suivant les proportions de perchlorure de fer indiquées en regard :

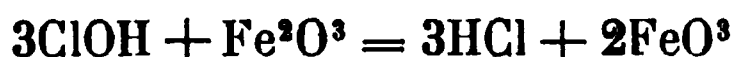
Hypochlorite de chaux	Perchlorure de fer	Titre chlorométrique
—	—	—
100 parties	—	23°,78
—	50 parties	23°,78
—	75 —	23°,78
—	100 —	22°,00
—	125 —	18°,10
—	150 —	14°,55

Il y a lieu de faire remarquer ici que, lorsque la proportion de perchlorure de fer ne dépasse pas 100 p. 100 de chlorure de chaux, la mise en liberté du chlore actif de ce dernier n'est pas complète ; dans le cas où l'on fait intervenir le sulfate d'alumine, celle-ci l'est toujours et l'on ne constate jamais, quelles que soient les quantités en présence, une diminution

quelconque du titre chlorométrique du produit de la réaction.

Que faut-il conclure de ces faits, qui, de prime abord, semblent paradoxaux ?

Selon nous, on peut admettre comme vraisemblable l'hypothèse suivante : l'acide hypochloreux, en présence de l'eau et d'un composé ferrique, cède à ce dernier son oxygène, qui donne lieu à la production du composé FeO^3 ou anhydride ferrique, le chlore passant à l'état d'hydracide ; les choses pourraient être formulées de la façon suivante :



En mettant cette formule en regard de la précédente, on peut se convaincre que la moitié seulement de la quantité formée dans la réaction peut intervenir pour suroxyder le sel ferrique.

De ce qui précède il semble résulter que, lorsqu'un hypochlorite et un sel de ferricum réagissent l'un sur l'autre, il se forme, outre de l'hydroxyde ferrique, une quantité plus ou moins considérable d'anhydride ferrique, selon qu'on a employé ou non un excès de sel de fer (1). Cet anhydride se retrouve sous la forme de ferrate alcalin ou alcalino-terreux, suivant qu'on a traité les hypochlorites de soude ou de potasse, ou l'hypochlorite de chaux.

Les ferrates, on le sait, sont des corps offrant les plus grandes analogies avec les manganates et sont, comme ceux-ci, doués de propriétés oxydantes énergiques.

Notre mélange hypochlorite-perchlorure de fer, auquel, pour la facilité de la terminologie, nous proposons de donner le nom de *ferrochlore*, renferme donc très vraisemblablement de l'acide hypochloreux, du peroxyde de fer et un ferrate, et paraît susceptible d'apporter, dans la composition de certaines substances, des modifications importantes.

(A suivre).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de la chaux libre dans les ciments. — M. MAYNARD (*Bull. Soc. chim.* du 5 septembre 1902, p. 858). — L'auteur emploie, pour effectuer ce dosage, la glycérine, qui dissout la chaux libre, sans dissoudre et sans dissocier les composés cal-

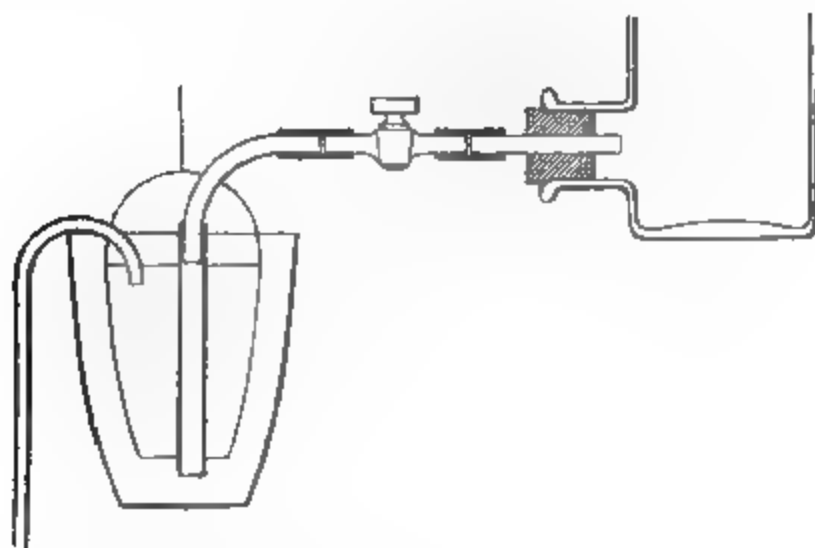
(1) Nous nous réservons d'étudier le phénomène d'une manière plus approfondie.

caires du ciment et, en particulier, les aluminates et le silicate tricalcique.

Dans un vase d'Erlenmeyer de 150 cc. environ de capacité, on introduit 0 gr. 5 à 1 gr. du ciment à essayer ; on ajoute ensuite environ 50 cc. de glycérine ; ce dissolvant doit être porté à la température de 60 degrés ; on en note très exactement le volume employé à cette température ; on agite pendant quelques minutes, afin de bien mélanger le ciment avec la glycérine, puis on place le vase dans une étuve maintenue à 40 degrés ; on le laisse à l'étuve pendant 5 jours, en ayant soin d'en agiter le contenu tous les jours ; au bout de ce temps, on filtre à chaud ; on recueille un volume déterminé de glycérine, qu'on a soin de mesurer à la température de 60 degrés, et l'on y dose la chaux par la méthode habituelle.

On trouve, par ce procédé, une faible proportion de chaux libre dans les ciments : de 3 à 5 p. 100 environ.

Appareil pour effectuer les lavages dans les analyses électrolytiques. — M. DAUVÉ (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} octobre 1902, p. 300). — L'auteur a imaginé le dispositif représenté par la figure ci-dessous, qui permet, lors-



qu'on effectue des analyses électrolytiques, de faire le lavage sans interrompre le courant. On remplit le creuset d'eau distillée ; on installe ensuite un siphon, dont la petite branche a 2 centimètres de hauteur au plus. Ce petit siphon étant amorcé, on fait arriver de l'eau par le tube plongeant au fond du creuset. Cette eau est placée dans un flacon de Mariotte, dont on règle le débit de manière que l'eau se maintienne dans le creuset à un niveau constant

Existence de l'arsenic dans tous les animaux. — M. G. BERTRAND (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 10 novembre 1902). — Armé de la méthode très sensible qui a été précédemment décrite dans ce Recueil (1), M. Bertrand a déjà montré que l'arsenic existe normalement dans certains organes de l'homme et des mammifères, ce qui confirmait les expériences de M. A. Gautier.

M. Bertrand a continué ses expériences, dans le but de rechercher si l'arsenic est réellement un élément primordial de la cellule vivante, ou bien s'il répond seulement au besoin d'une fonction particulière apparue à un certain degré de l'échelle animale.

Pour résoudre ce problème, M. Bertrand a opéré sur des animaux vivant dans un milieu normal, éloigné de toutes les causes de contamination qui résultent du contact plus ou moins direct avec l'industrie moderne. C'est sur des animaux pêchés dans les abîmes de l'Océan que ces analyses ont été faites.

AzO³H employé pour la destruction des matières organiques était encore plus pur que celui ayant servi dans ses précédentes recherches ; il en fallait 300 gr. pour donner, avec 30 gr. de SO⁴H² et 25 gr. de zinc, un anneau de 1/2 milligr., et, dans aucune analyse, M. Bertrand n'a employé une aussi grande quantité de réactif.

Voici les résultats qu'a obtenus M. Bertrand :

Noms des espèces.	Organes examinés.	Quantité de matière sèche analysée.	Arsenic contenu dans les quantités analysées.
Pétrelle	plumes	34 gr. 0	0 milligr. 0025
Tortue	écailles	20 — 0	0 — 0035
Serran	peau	22 — 0	0 — 001
—	muscles	17 — 0	0 — 001
—	écailles	20 — 0	0 — 001
Germon	peau	26 — 0	0 — 0035
Grondin	peau	32 — 7	0 — 005
—	muscles	30 — 1	0 — 0015
Roussette	peau	22 — 7	0 — 0025
Squale	testicules	12 — 5	0 — 0015
Seiche	corps entier sauf l'os . . .	40 — 8	0 — 002
Anatife	corps sauf les coquilles . .	31 — 5	0 — 002
Holothurie	entière	81 — 8	0 — 003
Oursin	entier	30 — 4	0 — 0045
Etoile de mer	entière	29 — 0	0 — 002
Actinie	entière	13 — 1	0 — 002
Eponge	entière	36 — 7	0 — 005

Ce tableau prouve que tous les animaux examinés, depuis les vertébrés supérieurs jusqu'aux spongiaires, renferment de peti-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p 401.

tes quantités d'arsenic et que la présence de ce métalloïde n'est pas, comme celles d'autres éléments, en quelque sorte caractéristique de certains groupes d'êtres.

En outre, il ressort des recherches de M. Bertrand qu'au lieu d'être localisé dans certains organes, où il peut toutefois, dans certains cas, exister en plus grande proportion, l'arsenic se retrouve, au contraire, dans tous les tissus, ce qui permet d'admettre que ce métalloïde serait, au même titre que le carbone, l'azote, le soufre et le phosphore, un élément fondamental du protoplasma.

Procédé de préparation rapide de l'hydrogène sulfuré par l'action du soufre sur la vaseline. —

M. PROTHIÈRE (*Union pharmaceutique* du 15 décembre 1902). —

On sait depuis longtemps que, en chauffant du suif ou de la paraffine avec du soufre, il se produit un dégagement d'hydrogène sulfuré. M. Prothière a remarqué qu'il en est de même si le corps mis en contact avec le soufre est la vaseline. Il faut utiliser un mélange de 70 gr. de soufre et 30 gr. de vaseline pour transformer complètement l'hydrogène de la vaseline en hydrogène sulfuré, et ce mélange devrait dégager 48 litres 18 centilitres de ce gaz, mais il ne s'en dégage que la moitié ; on ne peut obtenir le rendement théorique que si l'on effectue la réaction à très haute température, c'est-à-dire en chauffant le mélange au rouge dans un tube très résistant. Lorsqu'on commence à chauffer, le dégagement se produit, et il cesse dès qu'on supprime l'action du feu.

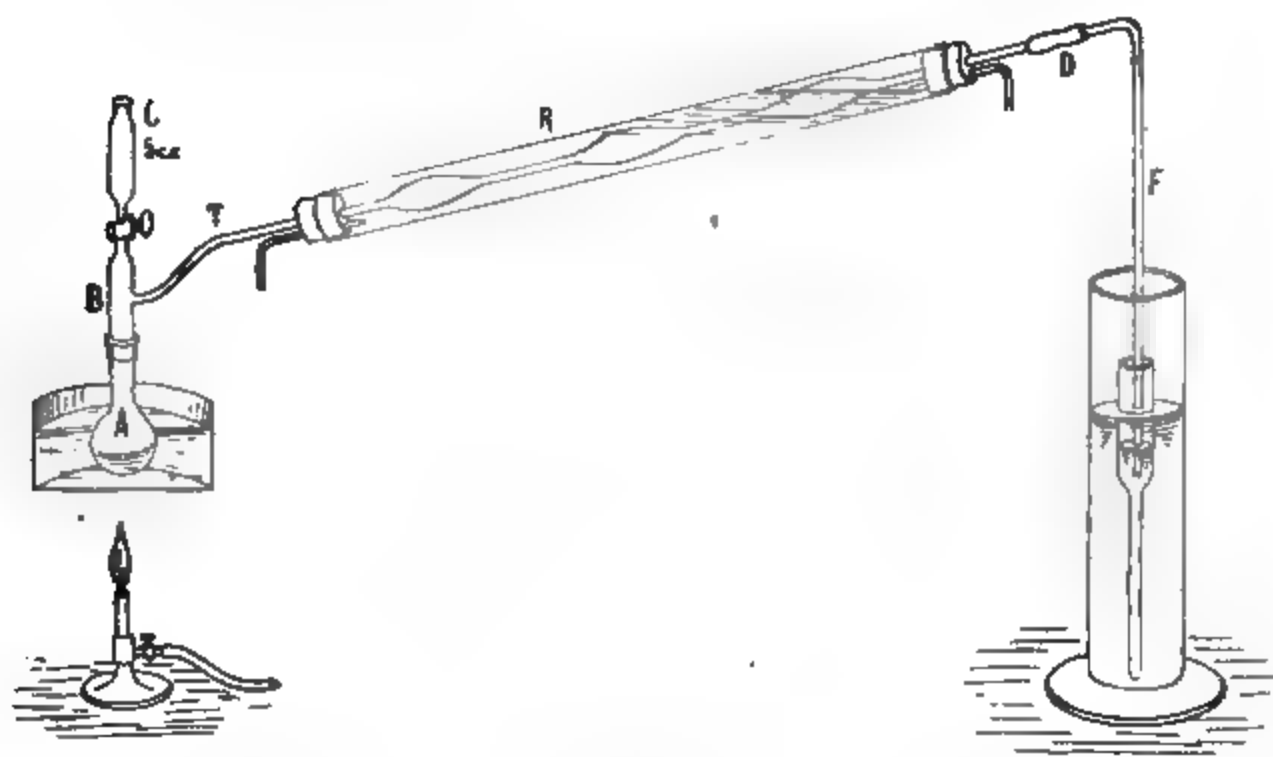
M. Prothière a cherché si, pendant la réaction, il se forme des gaz carburés susceptibles de troubler l'action de l'hydrogène sulfuré sur les sels métalliques ; il a fait absorber, par une solution concentrée de soude, le gaz sulfhydrique dégagé, et il a recueilli les autres gaz ; ceux-ci ne contiennent que de l'air ; il ne s'y trouve ni formène, ni éthylène, ni acétylène,

M. Prothière a imaginé un appareil permettant de préparer l'hydrogène sulfuré dans les laboratoires en se servant de soufre et de vaseline, et, avec le dispositif qu'il a adopté, on peut produire du gaz sulfhydrique sans que ce gaz se répande à l'intérieur du laboratoire. Ce dispositif consiste en un ballon, dans lequel il introduit le mélange de vaseline et de soufre ; ce ballon est fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube courbé deux fois à angle droit, muni d'un robinet et plongeant, par l'autre extrémité, dans le verre contenant la solution métallique ; l'orsqu'on veut cesser le dégagement, on retire le feu placé sous le ballon et l'on ferme le robinet du tube qui met le ballon en communication avec la solution métallique ; le gaz qui continue à se dégager passe alors par un autre tube, soudé sur le tube précédent, portant également un robinet et plon-

geant, par son extrémité, dans l'ammoniaque ; on ouvre le robinet de ce deuxième tube et le gaz qui se dégage va se combiner avec l'ammoniaque.

Analyse des mélanges d'alcools éthylique et méthyllique (*Annales de brasserie et de distillerie* du 10 novembre 1902). — On connaît le procédé Bardy et Mecker permettant la transformation intégrale en iodures d'un mélange d'alcools éthylique et méthyllique. M. Wolf signale les modifications qui ont été apportées à ce procédé et qui n'ont jamais été publiées.

Un petit ballon A, bouché à l'émeri, d'une capacité de 50 à 60 cc, est surmonté d'un entonnoir à robinet C, de forme allongée, pouvant contenir de 5 à 6 cc. de liquide. La partie inférieure de cet entonnoir met en communication le ballon A, par un tube



soudé T, avec un réfrigérant R, incliné, au début de l'opération, dans le sens indiqué par la figure. Le tube T présente trois renflements à l'intérieur du réfrigérant ; ceux-ci ont pour but de retenir les corps volatils qui se dégagent au début de l'opération. Ce tube est relié, en D, par un caoutchouc, à un tube vertical F. Ce dernier vient affleurer l'eau d'un récipient de la forme indiquée sur la figure.

On réduit rapidement en morceaux 15 gr. d'iodure de phosphore, qu'on introduit dans le ballon A, puis on dispose l'appareil comme l'indique la figure. On verse dans l'entonnoir 5 à 6 cc. de l'alcool à examiner, puis on ouvre le robinet et on laisse écouler le liquide. Après avoir rapidement refermé le robinet, on

remplit l'entonnoir d'une solution concentrée d'acide iodhydrique saturé d'iode. Les choses étant ainsi disposées, on attend jusqu'au lendemain. Au début de l'opération, la réaction est très vive, et il se dégage des vapeurs d'iodure de phosphonium, qui, en se sublimant, viennent cristalliser dans le réfrigérant ; après avoir laissé en contact pendant douze heures, on plonge, avant de continuer l'opération, le petit ballon A dans l'eau froide, puis on ouvre le robinet de l'entonnoir surmontant le ballon, pour permettre à la solution iodée de s'écouler. La réaction est très vive et une petite portion de l'iodure formé passe dans le récipient rempli d'eau et tombe au fond. Lorsque toute effervescence a cessé, on incline le réfrigérant dans l'autre sens (de haut en bas), et l'on fait plonger de quelques centimètres le tube F dans l'eau du récipient. On chauffe alors l'eau du bain dans lequel plonge le ballon A, et les iodures commencent à distiller. Enfin, on retire le bain, et l'on achève de chauffer le ballon à feu nu, à l'aide d'un brûleur qu'on tient à la main. On chasse ainsi les dernières portions des iodures. Ceux-ci se trouvent alors rassemblés au fond du récipient. On verse tout le contenu du récipient dans un entonnoir à robinet, dont on a eu soin de sécher la partie inférieure. On ouvre le robinet, et l'on reçoit les iodures qui s'écoulent dans un tube à essai bien sec (on en recueille environ 8 à 9 cc.). On ajoute quelques petits fragments de carbonate de potasse anhydre, pour enlever les dernières traces d'humidité, et l'on bouche le tube hermétiquement. Après cinq ou six heures, on filtre les iodures sur un filtre Berzélius et on les reçoit dans un petit ballon à fond plat, muni d'un trait de jauge (picnomètre), dont on connaît exactement le volume.

On ramène la température à 15 degrés ; on affleure exactement et l'on pèse par double pesée. Connaissant exactement la capacité du ballon, on a immédiatement la densité du mélange. Il est facile, connaissant celle-ci, de calculer la teneur en iodures d'éthyle et de méthyle, sachant que la densité de ces deux corps est de :

2.287 pour l'iodure de méthyle
1.9446 pour l'iodure d'éthyle.

MM. Bardy et Mecker ont, d'ailleurs, dressé une table qui donne la proportion centésimale des deux iodures et des deux alcools correspondant à la densité.

Dosage des acides volatils dans l'analyse des corps gras. — M. MOUGNAUD (*Thèse de doctorat de l'Université de Paris, Ecole supérieure de pharmacie*, analysée par M. le D^r Barillé). — Le travail de M. Mougnaud est consacré à l'examen critique des procédés de dosage des acides volatils, solubles et insolubles,

contenus dans les corps gras et particulièrement dans les beurres. On connaît toute l'importance de l'indice de Reichert-Meissl-Wolny dans l'analyse des corps gras. La détermination de cet *indice*, qui peut être effectuée par des procédés divers, repose sur le même principe (saponification des glycérides par un alcali, décomposition du savon alcalin par un acide fort, entraînement des acides volatils mis en liberté et dosage de ceux-ci par une liqueur alcaline titrée). Toutefois, la manière d'opérer n'étant pas la même, les résultats ne sont pas concordants. M. Mougnaud s'est proposé de signaler les défauts de ces diverses méthodes, et, après avoir donné la définition de l'indice de Reichert, en la précisant, il a étudié successivement les différentes causes d'erreur qui se produisent dans la série des opérations à effectuer au cours du dosage ; il les classe dans l'ordre suivant : 1° saponification ; 2° carbonatation ; 3° choix de l'acide destiné à décomposer le savon ; 4° concentration des liqueurs ; 5° action de l'alcool ; 6° entraînement des acides fixes.

1° *Saponification*. — On l'effectue soit à l'aide d'une solution aqueuse saturée de potasse (méthode officielle), soit au moyen d'une solution aqueuse de potasse ou de soude, en présence de l'alcool (Laboratoire municipal), soit par une solution alcoolique de potasse ou de soude, soit enfin par une solution de l'alcali dans la glycérine (méthode officielle hollandaise). C'est ce dernier mode de saponification que l'auteur, après plusieurs expériences concluantes, considère comme le plus exact. En effet, la rapidité avec laquelle on fait l'opération prévient toute déperdition d'acides volatils et empêche la carbonatation des alcalis. En outre, ce procédé constitue un moyen facile de reconnaître la fin de la saponification, point difficile à saisir avec les autres méthodes.

2° La *carbonatation* de l'alcali sous l'influence de l'acide carbonique atmosphérique, pendant l'opération précédente, est très importante à considérer dans le dosage, car, ainsi que le montre M. Mougnaud, avec expériences originales à l'appui, l'appréciation des résultats en dépend dans une certaine mesure.

Le meilleur moyen de l'éviter est de chasser l'acide carbonique, avant le titrage, par ébullition de la liqueur dans un réfrigérant ascendant.

3° La question du *choix de l'acide* à employer dans la *décomposition* du savon de soude ou de potasse formé et la mise en liberté des acides volatils, a été étudiée avec méthode par l'auteur, qui a multiplié les expériences pour arriver à un résultat satisfaisant, et c'est assurément là une des parties les plus originales de son mémoire. Ainsi, dans la méthode officielle, il est recommandé de faire usage de l'acide phosphorique, et la quantité d'acide à employer est telle qu'on obtient finalement du phosphate bipotassique. Or, les expériences déjà anciennes de Berthelot

avaient montré que les différentes basicités de l'acide phosphorique ne sont pas identiques et qu'elles se comportent différemment, soit qu'on considère la chaleur qu'elles dégagent respectivement en se combinant avec les bases, soit qu'on envisage la façon dont elles se comportent vis-à-vis des réactifs indicateurs.

C'est ainsi que la première basicité fonctionne comme acide fort, la deuxième comme acide faible, la troisième comme acide plus faible encore. Il arrive donc que, dans le procédé officiel, cette deuxième basicité, combinée à la potasse, peut facilement être décomposée par les acides que tient la liqueur en dissolution, à l'état de sels alcalins correspondants (butyrate, oléate), de sorte que, théoriquement, aucun dégagement d'acide volatil ne devrait se produire. Cependant, ce dégagement a lieu. Pour expliquer ce fait, contradictoire en apparence avec les données de la thermochimie, M. Mougnaud a fait des solutions d'oléate et de butyrate de soude, dont la teneur était sensiblement celle correspondant aux acides contenus dans la quantité de beurre normal à essayer et sur lesquelles il a fait agir des quantités croissantes d'acide phosphorique, de façon à saturer progressivement les trois basicités. Or, il a constaté que les acides volatils étaient en partie déplacés quand la deuxième basicité était atteinte. Pour mettre d'accord la théorie avec la pratique, il faut admettre, semble-t-il, que ce déplacement dégage une quantité de chaleur trop faible pour être perceptible au calorimètre, mais qu'en tout cas, il a lieu.

Ainsi s'explique pourquoi, dans la méthode officielle, pour rompre l'équilibre chimique qui tend à se produire, on est obligé d'introduire, dans le ballon relié au réfrigérant, l'eau par petites portions, 20 cc. par 20 cc., afin d'obtenir toute la quantité de distillatum nécessaire (400 cc.) au dosage des acides mis en liberté.

L'auteur a pu abréger notablement l'opération par l'emploi d'une quantité d'acide phosphorique telle qu'on obtienne le sel monobasique, puisque, par ce procédé, dans 100 cc. de distillatum, passent en totalité les acides volatils.

Si l'on emploie, au contraire, l'acide sulfurique (méthode Wolny), les résultats sont toujours concordants, car cet acide fonctionne dès sa deuxième basicité comme un acide fort.

4° Concentration des liqueurs. — Cette question méritait aussi d'attirer l'attention. Si l'on veut, en effet, obtenir des résultats dans la méthode officielle, on ne doit pas faire usage, en une seule fois, de la quantité totale d'eau nécessaire pour obtenir le volume déterminé de distillatum.

Les expériences de M. Mougnaud montrent que, dans ce cas, on n'obtiendrait qu'un déplacement partiel d'acides volatils. Enfin, si l'on effectue la saponification en présence de la glycé-

rine, suivant le procédé recommandé par l'auteur, les résultats sont un peu diminués ; la fraction de $\frac{1}{10}$ est la correction en plus qu'il faudrait alors ajouter aux chiffres trouvés pour obtenir le dosage correspondant fait au moyen de la saponification à l'alcool.

5° *Action de l'alcool.* — Ce n'est du reste pas la seule particularité que présente ce dernier mode de saponification. M. Mougnaud a montré, en effet, que, dans cette façon d'opérer, on arrive à des résultats plus faibles que ceux obtenus en suivant les autres méthodes. Sans doute, parce que, pendant l'évaporation de ce véhicule, celui-ci se combine aux acides mis en liberté pour donner des éthers qui échappent aux dosages. Les essais faits avec l'alcool pur ont montré, dans les résultats, des différences presque négligeables ; ceux effectués, au contraire, avec l'alcool commercial à 95° degrés accusent une plus grande proportion d'acides volatils solubles, ce qui peut tenir, bien que la chose paraisse assez invraisemblable, à la présence, dans ce dissolvant, d'éthers saponifiables. Enfin, la présence de l'alcool dans le savon incomplètement desséché augmente d'une façon sensible la proportion d'acides volatils ; il est donc nécessaire, pour obtenir des résultats toujours concordants, de n'opérer que sur un savon complètement desséché.

6° *Entraînement des acides fixes.* — Lorsqu'on décompose le savon alcalin par l'acide sulfurique, aucune erreur ne peut se produire dans le titrage acidimétrique, car cet acide ne possède, à la température de 100 degrés, aucune tension de vapeur appréciable.

L'auteur a montré, en outre, que l'acide phosphorique n'est pas plus entraîné que l'acide sulfurique, soit par voie de volatilisation, soit mécaniquement. Ce résultat avait son importance, car les auteurs de la méthode officielle prescrivaient seulement l'emploi de la quantité d'acide phosphorique strictement nécessaire pour obtenir le phosphate disodique, craignant sans doute qu'employé en excès, il ne fût entraîné à la distillation. Il justifie, en outre, le nouveau procédé qu'on devra employer dans la décomposition du savon,

DEUXIÈME PARTIE

Acides volatils insolubles.

La deuxième partie de la thèse de M. Mougnaud est consacrée à une question toute d'actualité, puisqu'elle vise la recherche du beurre de coco, mélangé frauduleusement depuis peu au beurre de vache. Cette fraude, en effet, est difficile à déceler par les méthodes ordinaires, puisque, par un mélange judicieux de beurre de coco et de margarine, on arrive à faire de toutes pièces

un produit dont les constantes sont sensiblement les mêmes que celles d'un beurre ordinaire.

Récemment, M. Reyckler, en utilisant les résultats fournis par le dosage des acides volatils insolubles, a publié un procédé qui peut donner de précieux renseignements sur la pureté du beurre à essayer. Cette méthode est longue, exige deux opérations successives (détermination des acides volatils solubles et des acides volatils insolubles), pendant lesquelles une erreur appréciable peut se produire et modifier profondément les résultats. M. Mougnaud, par une façon d'opérer très ingénieuse, arrive à déterminer, dans une seule opération, les deux termes du rapport. Après décomposition du savon par un acide, il distille 110 cc. de liqueur, avec les précautions qu'il a indiquées dans la première partie de sa thèse. 100 cc. sont filtrés et destinés à la détermination de l'indice Reichert-Meissl-Wolny (acides volatils solubles). Puis, le condensateur et le filtre étant lavés avec 50 cc. d'alcool, le liquide alcoolique de lavage, qui contient en dissolution les acides volatils insolubles, est réuni aux 10 cc. mis de côté dans l'opération précédente. Dans cette solution hydro-alcoolique, on titre les acides volatils ; ceux-ci représentent les acides volatils solubles contenus dans 10 cc. de distillatum et la totalité des acides volatils insolubles contenus dans la prise d'essai. Par un calcul très simple, on obtient les résultats correspondant au dosage des acides volatils insolubles.

Les expériences de l'auteur ont porté non seulement sur un grand nombre de beurres d'origines diverses, mais encore sur le beurre de coco lui-même et sur d'autres corps gras usuels, margarine, suifs, huile... Elles ont mis en relief l'importance qu'il faut accorder à cet indice nouveau, puisqu'en moyenne, dans un beurre pur, la constante des acides volatils insolubles étant, en chiffres ronds, de 2 et celle des acides volatils solubles de 2,25, les mêmes constantes sont respectivement 15,4 et 7,5 dans le beurre de coco.

L'auteur termine sa thèse en démontrant la parfaite sûreté du réactif de Villavecchia et Fabrice, appliqué à la recherche de l'huile de sésame. Dans les huiles de provenance algérienne ou tunisienne, qui, prétendait-on, donnaient la réaction du sésame, il a montré, sur des échantillons de provenance sûre, l'inanité d'une pareille assertion.

En résumé, dans sa thèse, M. le Dr Mougnaud relève expérimentalement et scientifiquement les nombreuses contradictions et imperfections qui existent dans les diverses méthodes suivies pour le dosage des acides volatils dans l'analyse des corps gras. Ce mémoire, écrit avec clarté, contient un grand nombre de faits originaux qui méritent de fixer l'attention et qui eussent gagné à être mis plus nettement en relief dans le paragraphe consacré aux conclusions. Il eut été désirable également que l'auteur, qui

a fait, avant tout, œuvre de praticien émérite, déduisit de ses justes critiques l'exposé détaillé d'une méthode nouvelle de dosage des acides volatils ; il en a évidemment fourni tous les éléments originaux, il lui eût donc été facile de les réunir en un chapitre séparé. Le travail que vient de publier M. le Dr Mourgnaud est appelé à rendre de précieux services à tous ceux qui s'intéressent à la chimie appliquée des corps gras, en leur permettant d'opérer dorénavant avec rapidité et exactitude.

Nouvelle méthode de recherche du bacille de Koch dans les crachats. — M. COURATTE-ARNAUDE (*Gazette hebdomadaire des sciences médicales de Bordeaux* du 7 décembre 1902). Le procédé que propose M. Couratte consiste à mélanger 10 cc. de crachats, 100 cc. d'eau et 10 gouttes de lessive de soude ; on fait bouillir en agitant, jusqu'à ce que le mélange soit devenu homogène ; on prend 20 cc. de ce mélange, qu'on additionne de 4 gouttes d'acide acétique et 4 cc. d'éther ; on émulsionne fortement, et il se forme un précipité qui monte rapidement à la surface du liquide ; on redissout ce précipité par la lessive de soude ; on agite après avoir ajouté un excès d'éther et on laisse reposer le mélange ; il se forme rapidement un anneau à la surface de séparation de l'éther et du liquide ; c'est dans cet anneau que se trouve la presque totalité des bacilles tuberculeux contenus dans les crachats ; cet anneau, plus ou moins volumineux au début, s'amincit peu à peu jusqu'à pouvoir ne former qu'une mince pellicule ; il est facile, après évaporation de l'éther, de prélever des fragments de cette pellicule, de les étaler sur une lamelle, de les colorer par la méthode de Zeihl et de les examiner au microscope. Les bacilles n'ont rien perdu de leurs propriétés de coloration.

Ce procédé permet de trouver de nombreux bacilles dans des crachats, alors qu'on n'en avait pas trouvé en examinant plusieurs préparations faites par les procédés ordinaires.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Préparation de liqueurs titrées d'acide sulfurique par l'électrolyse. — M. W. LANGE (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1902, p. 609). — On a récemment proposé d'utiliser l'électrolyse du sulfate de cuivre pour préparer des liqueurs titrées de SO^4H^2 (1).

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 340.

Dans cette réaction, il se forme une quantité de SO^4H^2 équivalente à celle du cuivre précipité, et avec laquelle on peut fixer le titre d'une solution alcaline. L'inconvénient de cette méthode, c'est que, par l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre pur, le cuivre est presque toujours précipité sous une forme spongieuse et ne peut être exactement pesé ; mais, si l'on ajoute à une solution de sulfate de cuivre de l'acide azotique en faible quantité, le cuivre se sépare à l'électrolyse sous une forme cristalline et avec une couleur rouge clair ; AzO^3H est transformé en ammoniacque. Connaissant le titre acidimétrique de AzO^3H ajouté, on le retranche lors du titrage pratiqué après l'électrolyse. Les essais faits avec ce procédé ont montré que la quantité d' AzO^3H à ajouter varie de 10 à 30 p. 100 du poids du cuivre ; avec une quantité moindre, la précipitation du cuivre ne se fait plus sous la forme cristalline ; si la quantité dépasse 30 p. 100, la transformation de AzO^3H en ammoniacque n'est pas complète.

E. S.

Dosage du potassium sous forme de picrate. — M. REICHARD (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1902, p. 79). — Le picrate de potasse se prête aussi bien, sinon mieux que le chloroplatinate, au dosage du potassium. Il est, en effet, moins soluble dans l'eau ; il cristallise très bien et peut aisément être obtenu à un grand état de pureté. On a l'avantage de peser le potassium directement combiné et non un corps correspondant comme le platine. Le réactif si coûteux pour la méthode au platine est ici d'un prix de revient négligeable. Enfin, le procédé au picrate est beaucoup plus expéditif.

On opère sur des solutions neutres à 2 p. 100 environ, dont on a éliminé au préalable l'ammonium, le cæsium, le rubidium et le thallium. Le précipité cristallin recueilli sur un filtre est lavé avec un peu d'eau, aussi peu que possible. On ne peut laver à l'alcool, qui dissout le picrate potassique mieux que l'eau. On ne facilite pas la précipitation par l'éther, qui rendrait insoluble le picrate sodique, comme le composé potassique. Le précipité lavé est desséché à l'air libre d'abord, détaché du filtre avec un pinceau et séché ensuite à une température ne dépassant pas 70 à 80 degrés. A une température plus élevée, on risquerait une décomposition et même une explosion du picrate.

Pour le calcul, on se base sur les poids atomiques et moléculaires : 267 de picrate correspondent à 39 de potassium.

Nouveau procédé de dosage du thorium et séparation de ce métal d'avec le cérium, le lanthane et le didyme. — M. FLOYD J. METZGER (*Journal of the american chemical Soc.*, 1902, n° 10, p. 901). — Voici les principales méthodes qui ont été indiquées pour opérer le dosage du thorium.

Bahr a le premier indiqué que l'oxalate de thorium est soluble dans une solution concentrée et chaude d'oxalate d'ammoniaque. Plus tard, d'autres expérimentateurs, comme R. Bumin, C. Glaser, Hintz et Weber, en perfectionnant ce mode de séparation, ont indiqué que le thorium ne peut être séparé complètement des autres terres rares par un seul traitement à l'oxalate d'ammoniaque, mais que cette opération doit être répétée plusieurs fois.

La séparation du thorium des autres terres rares au moyen de l'hyposulfite de sodium a été proposée par Chydenius, puis par Hermann, Drosbach, Hintz et Weber ; cette séparation est basée sur le fait qu'une solution neutre ou légèrement acide d'un sel de thorium contenant du cérium et des autres terres rares, traitée par l'hyposulfite de sodium, laisse précipiter tout le thorium, tandis que le cérium et les autres terres rares restent en solution.

Chydenius, ainsi que Glaser, ont montré que la précipitation n'est pas complète en une seule opération et qu'il est nécessaire de précipiter le filtratum par l'ammoniaque, de convertir le précipité en chlorure, de refaire une précipitation au moyen de l'hyposulfite et de répéter cette opération aussi longtemps qu'on obtient une précipitation avec ce sel ; dans ces conditions seules, on peut compter sur une séparation parfaite.

Hintz et Weber ont prétendu que cette séparation s'effectue facilement dans des solutions très diluées et en présence de deux ou trois gouttes d'HCl dilué.

Cleve a le premier fait connaître que le thorium peut être précipité par l'eau oxygénée dans une solution de son sulfate et que le précipité a la composition représentée par la formule $\text{Th}^4\text{O}^7\text{SO}^3$.

A la même époque, Boisbaudran a employé l'eau oxygénée comme précipitant du thorium.

Wyrouboff et Verneuil, en étudiant la réaction précédente, ont montré qu'on peut obtenir un précipité analogue dans une solution de nitrate et que la composition du précipité est la suivante : $\text{Th}^4\text{O}^7\text{Az}^3\text{O}^5$; ils ont indiqué aussi que la séparation du thorium dans ce cas est complète.

Kosmann sépare la plus grande partie du sel de didyme du mélange primitif, à l'état de sulfate ; puis il sépare le thorium du cérium, du lanthane et du didyme par des traitements successifs de la solution acide avec une solution d'eau oxygénée et une solution de citrate d'ammoniaque, puis avec l'ammoniaque. On obtient un précipité de phosphate d'aluminium et d'hydrate d'oxyde de thorium ; on sépare le thorium au moyen de l'acide oxalique.

D'autres méthodes ont encore été décrites : Urbain emploie l'acétylacétonate de sodium. Chavastelon sépare le thorium au moyen du sulfite de sodium. Boisbaudran précipite le thorium après avoir réduit le cérium avec l'oxyde cuivreux. Dennis em-

ploie le nitrate de potasse. Delafontaine sépare le thorium du zirconium en fondant avec le fluorure acide de potassium et lavant avec l'eau chaude le fluorure double de potassium et de zirconium. Muthmann et Baur emploient le chromate de potassium. Kersten base une méthode sur la différence de solubilité des oxydes dans HCl. Nilson précipite le sulfate hydraté de thorium.

De toutes les méthodes qui ont été publiées pour l'analyse de la monazite, la meilleure est celle de Glaser.

Benz a comparé entre elles les méthodes employées pour l'analyse de la monazite (à l'oxalate d'ammoniaque, à l'hyposulfite et à l'eau oxygénée).

Il a montré qu'une digestion du mélange des oxalates dans un grand excès d'oxalate d'ammoniaque est insuffisante pour enlever tout le thorium ; la moitié environ de ce métal se dissout, et, après avoir répété la digestion, il entre en solution une quantité considérable de cérium.

Avec la méthode à l'hyposulfite, on obtient de bons résultats après trois ou quatre précipitations successives, et le thorium ne renferme qu'une trace de cérium. Cette méthode a l'inconvénient d'être fort longue.

L'eau oxygénée, d'après le même auteur, précipite complètement le thorium dans une solution neutre ou faiblement acidulée par AzO^3H , et la séparation de ce métal d'avec le cérium et le lanthane se fait en une seule fois.

L'auteur a essayé l'action de nombreux composés organiques sur les sels de thorium mélangés avec d'autres terres rares.

Les réactions qu'il a obtenues avec l'acide fumarique méritent d'être plus spécialement notées.

En solution aqueuse à chaud ou à froid, on n'obtient rien avec le cérium, le lanthane et le didyme. Avec le thorium, on obtient un précipité qui se forme lentement à froid, mais rapidement à chaud ; ce précipité est blanc et floconneux et la précipitation est presque complète.

En solution dans l'alcool à 95°, l'acide fumarique précipite le thorium quantitativement même à froid.

Le cérium et l'acide fumarique, en solution dans l'alcool à 95°, ne donnent aucun précipité à froid, mais, en chauffant, il se forme un léger précipité de cérium.

Le lanthane et le didyme, en solution dans l'alcool à 95°, ne donnent rien ni à froid, ni à chaud.

En solution dans l'alcool à 40°, l'acide fumarique précipite quantitativement le thorium à chaud ; le lanthane et le didyme, dans les mêmes conditions, ne donnent rien. Le cérium, en solution alcoolique à 40°, ne donne rien avec l'acide fumarique, ni à froid ni à chaud, à moins que cette solution ne soit fortement

concentrée ; dans ce cas, une petite fraction de cérium est précipitée.

Le fumarate d'ammoniaque précipite le thorium, le cérium, le lanthane et le didyme en solution aqueuse ; le précipité est insoluble dans un excès de précipitant, mais soluble dans les acides minéraux.

Séparation quantitative du thorium par l'acide fumarique. — L'auteur a utilisé les réactions précédentes pour effectuer le dosage du thorium.

Les essais ont été faits avec le nitrate de thorium, purifié suivant la méthode de Wyruboff et Verneuil.

L'auteur emploie une solution d'acide fumarique saturée à froid dans l'alcool à 40° ; cette solution contient 1 gr. d'acide p. 100 cc.

Il dissout du nitrate neutre de thorium dans l'alcool à 40° (150 à 175 cc. pour 0 gr. 1 ou 0 gr. 2 de ThO^2 , soit à peu près le double en nitrate), qu'il mélange avec le même poids du mélange mixte de cérium, lanthane, didyme, puis il ajoute 12 à 15 cc. de la solution alcoolique d'acide fumarique, pour 0 gr. 1 de ThO^2 ; il chauffe à 75-80 degrés et il laisse en repos pendant quelques minutes ; le précipité se dépose ; il filtre. Le précipité est lavé avec de l'alcool à 40° chaud ; le filtre est incinéré dans une capsule de platine et l'on pèse ThO^2 obtenu. En faisant un certain nombre d'analyses par cette méthode, l'auteur a reconnu que le thorium était précipité complètement, mais qu'il entraînait une petite quantité d'impuretés et qu'une reprécipitation était nécessaire.

Voici le mode opératoire qu'il a adopté :

Le précipité primitif de fumarate de thorium est dissous sur un filtre avec HCl dilué et chaud, et la solution est évaporée à siccité au bain-marie ; on ajoute ensuite quelques cc. d'eau et l'on évapore une seconde fois à siccité ; puis on ajoute dans la capsule environ 50 cc. d'eau. A la liqueur ainsi obtenue on ajoute une quantité suffisante d'alcool pour obtenir un liquide à 40° ; on dilue en ajoutant un égal volume d'alcool à 40°, puis on ajoute 8 à 10 cc. d'alcool fumarique ; on recueille le précipité ; on le lave ; on le sèche et on le pèse.

On doit employer HCl et non pas AzO^3H pour la dissolution du fumarate de thorium, car ce dernier acide donne un résidu insoluble dans l'eau.

Des essais variés ont montré que cette méthode, ainsi modifiée, donne des résultats exacts.

L'auteur étudie ensuite l'action de l'acétate d'ammoniaque sur les solutions alcooliques à 40° de cérium, de lanthane et de didyme, et il montre que, dans ce cas, ces métaux sont précipités, mais qu'un excès de sel ammoniacal redissout le précipité formé ; puis il passe en revue l'action de l'acide fumarique, dans les

conditions précédentes, sur les sels des métaux courants (cuivre, argent, or, magnésium, calcium, strontium, mercure, etc. etc.) et il constate que, parmi ceux-ci, seuls l'argent et le mercure sont précipités ; le premier subit une précipitation partielle, tandis que le second est précipité quantitativement quand il est à l'état de nitrate mercurieux ou mercurique, alors qu'à l'état de chlorure il ne se précipite pas.

L'auteur a étudié aussi les métaux rares autres que ceux qui viennent d'être décrits, comme l'yttrium, le samarium, le gadolinium, l'erbium et le zirconium ; les sels de ces métaux, dissous dans l'alcool à 40°, donnent, avec l'acide fumarique :

L'yttrium, le samarium et le gadolinium ne donnent rien ni à froid ni à chaud.

L'erbium donne un très léger précipité à froid, qui semble augmenter à chaud.

Le zirconium donne une séparation quantitative à chaud.

L'auteur a déterminé la composition du fumarate de thorium, et il a constaté que l'acide fumarique se combine avec une molécule de thorium.

H. C.

Dosage du plomb dans les minerais. — M. IRVING C. BULL (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1902, p. 653). — L'auteur a soumis à une étude comparative les différentes méthodes par voie humide, proposées pour le dosage du plomb dans les minerais. Il a fait porter ses recherches sur six minerais différents des Etats-Unis : *galénite, cérusite, sphalérite et stibnite*. Ces minerais ont d'abord été essayés par voie sèche ; ce procédé donne souvent des résultats inexacts, aussi bien dans un sens que dans l'autre, surtout avec les minerais oxydés qui contiennent du fer, du cuivre, de l'antimoine et du bismuth.

L'auteur prend, comme point de comparaison, la méthode de pesée à l'état de sulfate, qu'il exécute de la façon suivante : 0 gr. 3 à 1 gr. de minerai, finement pulvérisé, sont dissous dans 15 cc. d' AzO_3H concentré et quelques gouttes d' HCl ; à la fin de l'attaque, on fait bouillir pendant assez longtemps pour que tout le minerai soit dissous et que tout le soufre soit oxydé. Après refroidissement, on ajoute 10 cc. de SO_4H^2 dilué ($D=1.41$) et l'on évapore jusqu'à apparition des vapeurs sulfuriques. Après refroidissement, on verse 100 cc. d'eau ; on fait bouillir pendant cinq minutes et on laisse refroidir ; on ajoute alors 15 cc. d'alcool à 95 degrés ; on mélange et on laisse déposer ; on décante sur un petit filtre, en laissant, autant que possible, le résidu de sulfates de plomb, de calcium, de baryum et de strontium dans la capsule ; ce résidu est lavé avec une solution contenant 1 p. 100 de SO_4H^2 et 10 p. 100 d'alcool ; on emploie 400 cc. de cette solution ; enfin, on lave à l'alcool ; le

sulfate de plomb est dissous dans la capsule avec une solution d'acétate d'ammonium faiblement acidifiée par l'acide acétique; la solution obtenue est passée sur le filtre et recueillie dans un becherglas. Le filtre est humecté convenablement avec de l'ammoniaque, pour qu'il se forme de l'acétate d'ammoniaque avec l'acide acétique de la solution, dès que celle-ci vient en contact avec les particules de sulfate de plomb, ce qui facilite leur dissolution. On répète l'opération jusqu'à dissolution complète; on lave avec une solution étendue d'acétate d'ammoniaque, puis avec l'eau. Le filtratum est acidifié par SO^4H^2 ; on ajoute de l'alcool; on filtre sur un creuset de Gooch; on lave comme précédemment, puis à l'alcool; on sèche à 110 degrés et l'on pèse; en multipliant par 0,6829 le poids de sulfate de plomb, on obtient Pb. On prépare de la même façon le sulfate de plomb pour les dosages volumétriques dont il sera question plus loin.

La méthode de dosage par pesée à l'état de chromate de plomb a donné, pour les six minerais étudiés, des résultats bien concordants avec la pesée à l'état de sulfate de plomb.

Le dosage électrolytique se fait sur la solution du sulfate de plomb dans l'acétate d'ammonium, après addition de 20 cc. d' Azo^3H ($D = 1.35$); on chauffe à 60-65 degrés, et l'on emploie un courant de 1.5 à 1.7 ampères; le dépôt de 1 gr. 5 de peroxyde de plomb est terminé en trois heures. Les résultats concordent aussi très bien avec la pesée à l'état de sulfate de plomb.

L'auteur étudie ensuite les méthodes volumétriques.

Méthode de H. H. Alexandre au molybdate d'ammonium. — Le plomb est titré dans la solution du sulfate dans l'acétate d'ammonium, en ajoutant une solution de molybdate d'ammonium de titre connu, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide donne une coloration jaune au contact d'une goutte d'une solution aqueuse de tannin au 1/300. Il faut établir une correction pour la quantité de liqueur molybdique qu'il faut ajouter pour obtenir, dans les conditions de l'expérience, la réaction avec le tannin; il faut ordinairement 0 cc. 7 à 0 cc. 8. La solution titrée contient 9 gr. de sel par litre, et son titre est établi en se servant de sulfate de plomb pur, qu'on dissout dans l'acétate d'ammonium dans les mêmes conditions que pour le dosage; il faut faire bouillir pendant au moins 10 minutes la solution de sulfate de plomb dans l'acétate d'ammonium pour avoir des chiffres concordants.

L'auteur a recherché l'influence des impuretés sur ce titrage, en ajoutant à une solution de sulfate de plomb de titre connu des quantités croissantes de chlorures de baryum, de strontium, de calcium, de nitrate de bismuth, de trichlorure d'antimoine. L'antimoine, le bismuth et le calcium sont sans influence; le baryum

et le strontium donnent des résultats plus faibles, et cela, d'autant plus que la quantité d'impuretés augmente.

On a aussi essayé de remplacer le tannin comme indicateur ; les essais ont porté sur le sulfate ferreux et SO^4H^2 , le sucre, l'hyposulfite de sodium et SO^4H^2 , l'acide sulfureux, l'acide thioacétique, divers alcaloïdes, l'acide salicylique, le ferro et le ferri-cyanure de potassium ; seul l'acide thioacétique donne un bon résultat en ce qui concerne la netteté de la réaction colorée, mais, pour produire la réaction, il faut encore plus de liqueur titrée qu'avec le tannin.

Méthode de E. Kœnig. - Ce procédé est en usage à la Houghton School of Mines depuis plusieurs années, mais il n'a pas encore été publié ; on procède comme suit : 0 gr. 3 à 1 gr. de minerai sont mis à digérer pendant assez longtemps avec 10 cc. AzO^3H concentré à la température de 60 à 100 degrés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs brunes et que le minerai soit entièrement décomposé. On sépare alors la solution du résidu insoluble, et on l'évapore presque à siccité. Le résidu est traité par 50 cc. environ de SO^4H^2 à 5 p. 100 ; on fait bouillir pendant dix minutes ; on filtre après refroidissement et l'on décante. Le précipité est traité plusieurs fois par 50 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100 et décanté ; il faut employer environ 450 cc. de liquide de lavage pour enlever tous les sulfates solubles. Il est absolument indispensable d'agiter souvent le précipité avec le liquide pour être certain de dissoudre les sulfates solubles ; il faut aussi que la décantation soit faite assez soigneusement pour qu'il passe le moins possible de précipité sur le filtre. On ajoute alors 50 cc. d'une solution à 10 p. 100 de carbonate d'ammonium au résidu de sulfate de plomb et on laisse en contact pendant 20 minutes, en agitant souvent ; le sulfate est transformé en carbonate de plomb. On filtre sur le même filtre ; on lave avec de l'eau froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction alcaline. Le carbonate de plomb, après avoir été lavé, est porté dans un becherglas, additionné de 50 cc. d' AzO^3H N/10 et chauffé pendant 10 minutes à 50 degrés ; on ajoute du méthylorange et l'on titre l'excès d'acide par la soude N/10, jusqu'à coloration jaune. L'auteur obtient les mêmes résultats en préparant le sulfate de plomb comme il a été dit précédemment.

Appliquée sur les six minerais étudiés, cette méthode a donné des résultats concordants avec la pesée du sulfate de plomb. L'auteur a aussi recherché l'influence des impuretés comme précédemment ; l'antimoine et le bismuth sont sans influence, mais, comme cela était facile à prévoir par suite de la formation de carbonates insolubles, le baryum, le calcium et le strontium produisent des surcharges.

Méthode à l'oxalate et au permanganate. — Le sulfate de plomb, dissous dans le chlorhydrate d'ammoniaque, est réduit par l'alq-

minium; on redissout le plomb dans AzO^{H} ; on neutralise et l'on précipite de nouveau le plomb par l'acide oxalique. L'oxalate de plomb est mis en suspension dans SO^{H} étendu, et l'on titre par le permanganate de potasse. Cette méthode est longue et donne de mauvais résultats.

Méthode au bichromate. — On précipite le plomb à l'état de chromate, et l'on titre l'excès de réactif en le séparant par l'acide arsénieux et en titrant, par la solution d'iode, l'excès de ce dernier. Ce procédé est trop long et n'a pas été essayé.

Wainwright a proposé de précipiter le chromate de plomb à la façon ordinaire, en solution acétique, et de déterminer le terme de la réaction avec le nitrate d'argent; ce procédé est également incommode et inexact.

L'auteur a essayé le titrage du bichromate en excès d'après Sutton, c'est-à-dire en titrant, dans le liquide de filtration et de lavage dilué à 400 cc., le bichromate par le sel ferreux ou par le déplacement de l'iode de l'iodure de potassium, qu'on évalue par l'hyposulfite de soude; on a obtenu de cette façon des résultats sensiblement concordants avec la pesée du sulfate de plomb. L'addition de bismuth, d'antimoine, de baryum, de strontium et de calcium, dans les conditions déjà indiquées, conduit à des résultats erronés.

Méthode au ferrocyanure de potassium. — L'auteur a établi la marche suivante, pour le titrage au ferrocyanure de potassium déjà indiqué sommairement par Low. Le sulfate de plomb, obtenu comme il a été indiqué au début de cette note, est additionné de 10 cc. d'une solution saturée à froid de carbonate d'ammonium et porté doucement à l'ébullition. Le chauffage est nécessaire pour obtenir la transformation intégrale du sulfate de plomb en carbonate. On laisse refroidir et l'on filtre sur le papier déjà utilisé pour la filtration du sulfate de plomb. Le précipité et le flacon sont lavés jusqu'à disparition de la réaction alcaline; on verse alors dans le flacon 5 cc. d'acide acétique et 25 cc. d'eau; on chauffe et l'on ajoute le filtre et le précipité dans la solution. Le chauffage est maintenu jusqu'à complète dissolution du carbonate de plomb; on dilue à 150 cc., et l'on titre la solution, chauffée à 60 degrés, avec une liqueur de ferrocyanure de potassium. Le point final de la réaction est atteint quand on obtient, avec une goutte de solution saturée et neutralisée d'acétate d'urane, la coloration brune bien connue. La correction à faire pour l'indicateur est de 0 cc. 8 à 1 cc. Il est absolument indispensable d'observer scrupuleusement les indications ci-dessus, car une petite variation dans les conditions de l'essai conduit à des résultats inexacts, par suite de la modification de la composition du précipité.

Cette méthode donne des résultats exacts, même lorsqu'on introduit de l'antimoine, du bismuth, du calcium ou du stron-

tium ; seule la présence du baryum peut causer une légère erreur en moins.

E. S.

Détermination du sulfure de calcium dans le noir animal. — M. A. ROSSING (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1902, p. 610). — La méthode ordinairement employée consiste à traiter le noir par HCl et le chlorate de potassium, pour transformer le sulfure en sulfate ; les résultats ainsi obtenus ne sont exacts que si la quantité de sulfure n'est pas trop importante, car, dans le cas contraire, il s'échappe de l'hydrogène sulfuré, qui ne subit pas l'action du chlore. Le traitement par l'eau de brome ou l'eau de chlore ne donne pas de meilleurs résultats, car il se forme HBr ou HCl, qui agissent sur le sulfure comme dans la méthode au chlorate de potasse. Pour obtenir des résultats plus certains, il faut, d'après l'auteur, exclure la présence d'acide libre jusqu'à complète oxydation du sulfure de calcium. Pour cela, on ajoute le brome en solution alcaline. On pèse 10 à 25 gr. de noir, qu'on place dans une capsule en porcelaine profonde, avec 10 cc. d'eau et autant de lessive potassique à 25 p. 100 ; on ajoute de l'eau de brome, puis du brome pur en quantité suffisante pour que l'odeur en persiste nettement après agitation. On chauffe à l'ébullition et l'on ajoute lentement HCl en grand excès ; après une courte ébullition et refroidissement, on porte le volume du mélange à 250 cc. dans une fiole jaugée ; on mélange et l'on filtre. Sur 200 cc. de filtratum, on précipite SO_4H^2 par le chlorure de baryum. Du poids de sulfate de baryte on retranche la quantité obtenue par l'attaque simple et qui correspond au sulfate de chaux.

L'auteur a comparé cette méthode avec l'attaque à l'eau de brome sans addition de lessive alcaline et avec le procédé au chlorate de potasse et HCl ; il a opéré sur des mélanges de sulfure de calcium et obtenu constamment des résultats plus élevés par l'oxydation en liqueur alcaline (1).

E. S.

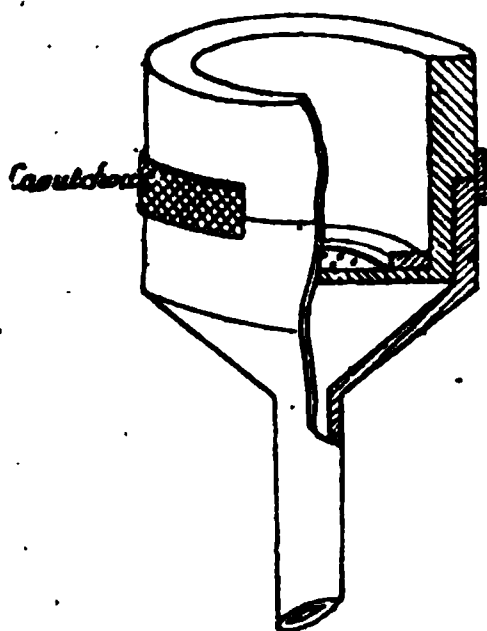
Réaction de la quinine et de la quinidine. — M. E. HIRSCHSOHN (*Pharmaceutische Centralhalle*, juillet 1902). — Si l'on ajoute à 10 cc. d'une solution de sulfate ou de chlorhydrate de quinine ou de quinidine une goutte d'eau oxygénée à 2 p. 100 et une goutte de solution de sulfate de cuivre au dixième, il se produit, à l'ébullition, une coloration rouge framboise, qui passe successivement au violet, au bleu et au vert.

(1) Il n'est peut-être pas superflu de rappeler que, d'après les récentes études de Stolle sur le noir animal, ce produit ne contient pas seulement du sulfure de calcium, mais surtout du sulfure de fer. De plus, l'oxydation en liqueur alcaline était déjà appliquée dans le procédé de Eschka pour le dosage du soufre dans les combustibles ; ce procédé peut servir aussi, du reste, pour le noir animal. — *Note du traducteur.*

L'aloès donne également une coloration rouge, mais celle-ci persiste et ne change pas.

Il faut éviter la présence de l'alcool pour obtenir la réaction.

Entonnoir perfectionné de Büchner pour filtration dans le vide. — M. le Dr J. KATZ (*Chem. Zeit.* du 23 avril 1902, p. 356). — Cet entonnoir est en



deux parties, réunies par une bande de caoutchouc. De plus, une rondelle de porcelaine maintient le papier à filtre sur la partie filtrante.

La figure ci-contre permet de se rendre compte de sa construction et de son fonctionnement.

Réactions différentielles de la cocaïne et de l'ecgonine. — M. PROELSS (*Zeits. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, avril 1902).

	Cocaïne	Ecgonine
Calomel.	Coloration noire se formant lentement.	Coloration noire immédiate.
Acide sulfurique et bichromate de potasse.	Coloration verte à chaud.	Coloration verte à froid
Acide sulfurique et acide iodique.	Pas de coloration.	Coloration rouge à chaud.
Evaporation avec eau de chlore et addition ultérieure d'acide sulfurique.	Pas de coloration.	Coloration verte.
Evaporation avec eau de brome.	Coloration rouge, restant rouge après addition d'acide sulfurique.	Pas de coloration ; coloration rouge après addition d'acide sulfurique.
Acide nitrique et acide iodique.	Pas de coloration ni à froid ni à chaud.	Pas de coloration à froid ; coloration rouge à chaud.

D'après l'auteur, il est difficile de caractériser la cocaïne dans les recherches toxicologiques, lorsque cet alcaloïde a été transformé en ecgonine.

Nouvelle réaction de la cholestérine. — M. HIRSCHSOHN (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1902, p. 357). — Si l'on traite la cholestérine par une solution d'acide trichloracétique (9 parties d'acide et 1 partie d'eau), on voit disparaître les cris-

taux, et, au bout de plusieurs heures, apparaît une coloration violette, qui devient de plus en plus foncée. La réaction est plus rapide à chaud, et alors la couleur passe au bleu au bout de vingt-quatre heures. Cette réaction est due à HCl, qui se forme par l'action de l'eau sur l'acide trichloracétique.

Dosage de la cellulose. — MM. S. ZEISEL et J. STRITAR (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 863). — Ce procédé est basé sur la propriété de la non-cellulose du bois d'être rapidement transformée en produits solubles par l'oxydation avec le permanganate de potasse en présence d' AzO^3H . 1 gr. à 1 gr. 5 de la substance à analyser, finement divisée, est mis à gonfler dans AzO^3H et additionné, en refroidissant et agitant continuellement, de permanganate de potasse (solution à 3 p. 100), jusqu'à ce que la coloration rouge persiste nettement après une demi-heure. Cette opération demande environ 2 heures.

L'excès de permanganate est détruit, ainsi que l'oxyde précipité, en ajoutant de l'acide sulfureux ou du bisulfite de sodium et SO^4H^2 dilué. On filtre, et le résidu bien lavé est traité pendant $3/4$ d'heure à 60 degrés avec de l'ammoniaque à 25 p. 100, filtré, lavé à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther, et enfin pesé.

E. S.

Dosage de l'acide salicylique. — W. S. HARVEY (*Pharmaceutical Journal*, 1902 (2), p. 551). — Le dosage colorimétrique de l'acide salicylique est celui qui donne les meilleurs résultats ; dans cette recherche, il vaut mieux employer l'alun de fer. Une solution à 1 p. 100 est très stable et donne une réaction plus sensible que celle du chlorure ferrique.

A. D.

Dosage de l'albumine dans l'urine. — M. A. JOLLES (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1902, p. 589). — Pour connaître le poids d'albumine contenu dans un précipité obtenu par coagulation, on peut opérer par pesée directe après dessiccation préalable ou doser l'azote et calculer l'albumine en multipliant celui-ci par le facteur 6.25 ; le dosage peut aussi se faire volumétriquement en opérant comme suit. Une quantité convenable d'urine fraîche est placée dans un becherglas, acidifiée faiblement par l'acide acétique, additionnée d'un peu de sel marin et chauffée jusqu'à l'ébullition, en agitant constamment. Le précipité est rapidement recueilli sur un filtre et lavé jusqu'à disparition du chlore ; le filtre contenant le précipité est alors étalé sur un verre de montre et le précipité est chassé au moyen d'eau distillée dans un becher d'environ 500 cc. ; on porte le volume à 300 ou 400 cc., en

rinçant les parois du vase ; on ajoute 5 cc. de SO_4H_2 ($D=1.4$) et l'on chauffe ; on verse alors, pendant l'ébullition tranquille du liquide, une solution de permanganate de potasse à 8 gr. par litre ; on laisse d'abord tomber 1 cc. à la fois, jusqu'à ce que la coloration ne disparaisse plus par l'ébullition, mais que le réactif se décompose avec précipitation de peroxyde de manganèse. Le liquide est alors concentré jusqu'à ce que le précipité soit complètement dissous. On recommence alors à verser, par portions de 1 cc., la solution de permanganate, jusqu'à ce que le précipité produit par la dernière addition ne disparaisse plus après $1/4$ d'heure ou $1/2$ heure d'ébullition ; l'oxydation est alors terminée. Si, pendant ces opérations, le volume devient inférieur à 100 cc., on le rétablit à 400 cc. avec de l'eau distillée, pour continuer les additions de permanganate. On redissout le précipité de manganèse qui s'est déposé au moyen de quelques cristaux d'acide oxalique, et l'on concentre la solution à environ 50 cc. On laisse refroidir et l'on ajoute de la lessive de soude à 33 p. 100, jusqu'à formation d'un précipité floconneux et coloration bleue au papier tournesol ; il faut qu'à ce moment la solution soit refroidie à 15-20 degrés, afin qu'il ne se dégage pas d'ammoniaque.

Dans la solution ainsi obtenue, on dose volumétriquement l'azote dans un azotomètre, en faisant agir l'hypobromite de soude. Le poids d'azote dosé doit être multiplié par 7.68 pour obtenir l'albumine ; il résulte des essais faits par l'auteur que ce facteur varie de 7.63 à 7.72 ; le chiffre moyen est 7.68.

E. S.

Densité des huiles essentielles. — MM. SCHREINER et W.-R. DOWNER (*Pharmaceuticat Journal*, 1902, I, p. 101. — Variation pour un degré entre 15 et 25 degrés.

Amandes amères	0.00063
Ansérine vermifuge	0.00064
Badiane	0.00062
Bergamote	0.00067
Cade	0.00049
Cajeput	0.00068
Cannelle de Ceylan écorce	0.00067
— — feuilles	0.00070
Cannelle de Chine	0.00063
Citron	0.00062
Copahu	0.00050
Coriandre	0.00073
Cubèbe	0.00057
Cumin	0.00058
Erigeron	0.00060
Eucalyptus globulus	0.00074

Fenouil	0.00072
Girofle.....	0.00063
Menthe poivrée.....	0.00060
— verte.....	0.00068
Muscade.....	0.00066
Myrcia acris	0.00067
Orange douce.....	0.00063
Piment de la Jamaïque	0.00068
Pouliot d'Amérique	0.00065
Romarin feuilles.....	0.00060
— fleurs.....	0.00067
Sabine	0.00067
Santal.....	0.00063
Sassafras.....	0.00063
Thym.....	0.00063
Wintergreen	0.00082

A. D.

Caractérisation de la bière pasteurisée. -- M. A. BAU
(*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 863). — On peut déterminer si une bière a été chauffée en bouteilles en vue d'assurer sa conservation, en s'appuyant sur ce fait que toutes les bières contiennent de l'invertine. Pour cela, on fait bouillir 20 cc. de bière ; une autre prise d'essai est laissée intacte, et, dans les deux échantillons, on ajoute 20 cc. d'une solution de saccharose à 20 p. 100 ; on laisse à la température ordinaire pendant 24 heures ; on clarifie avec 1/2 cc. d'acétate de plomb ; on amène à 50 cc. ; on filtre et l'on polarise. Si l'on constate entre les déviations des deux liquides une différence sensible, c'est que la bière n'avait pas été pasteurisée, car, dans la bière pasteurisée, l'invertine est détruite. Si les résultats des polarisations sont identiques, c'est que la bière avait été pasteurisée et que l'activité de l'invertine avait été annihilée par cette opération.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

A text-book of quantitative chemical analysis.,
FRANK JULIAN. — 1 volume de 600 pages (The Ramsey publishing Co. P. O. Box, 3, St. Paul, Minn., U. S. A). — Cet ouvrage est destiné aux étudiants qui, ayant acquis des connaissances générales en chimie, veulent étudier d'une manière pratique la chimie analytique. Il réalise bien les conditions qu'on est en droit de demander à un semblable travail, c'est-à-dire qu'il est un bon guide pour l'étudiant, qu'il gradue les exercices de chimie analytique et qu'il entre dans les détails indispensables pour assurer la bonne exécution des opérations analytiques qui y sont décrites.

Le volume de M Julian est divisé en trois parties.

Dans la première, il décrit les opérations que l'analyste est appelé à exécuter d'une façon courante.

Dans la seconde partie, il donne une série d'exercices gradués qui sont, pour la plupart, d'exécution assez facile et n'exigent, comme matériel, que celui qui existe dans tous les laboratoires. Les opérations y sont décrites d'une manière très détaillée.

La troisième partie est relative à certains essais spéciaux et à l'analyse d'un certain nombre de substances qu'on soumet fréquemment aux chimistes : eaux, engrais, charbons, etc.

En résumé, ce volume, destiné aux étudiants, sera pour eux un excellent guide pour l'étude de l'analyse chimique quantitative.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinctions honorifiques. — Nous adressons nos sincères félicitations à deux membres du Syndicat des chimistes, M. Jablin Gonnet, qui vient d'être promu *Officier de l'Instruction publique*, et M. Piron, qui a été nommé *Officier d'Académie*.

Un nouveau journal : « l'Energie végétale ». — Nous souhaitons la bienvenue à un nouvel organe scientifique, dont nous venons de recevoir le premier numéro et qui est fondé par M. Pierre Benoit, membre du Syndicat des chimistes. Ce journal, qui a pour titre : *L'Energie végétale*, a pour but de vulgariser l'emploi des produits d'origine végétale par l'éclairage, le chauffage et la force motrice. Il arrive au moment où, de tous côtés, l'on tente de grands efforts pour l'utilisation de l'alcool pour le chauffage, l'éclairage et la force motrice ; nous lui souhaitons de vaincre toutes les résistances et de réussir dans la campagne qu'il entreprend.

A VENDRE d'occasion : BALANCE COLLOT de haute précision à deux colonnes, complètement remise à neuf, *couteaux et plans agate*, reposant sur un socle en fonte non apparent, à cavaliers, sensible au 1/10 de milligr. Valeur : 472 francs ; prix de vente : 220 francs. S'adresser au bureau des *Annales* (45, rue Turenne, Paris).

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3^e.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le creuset de Gooch,

Par M. P. TRAUCHOT.

. Le *Creuset de Gooch*, couramment en usage dans les laboratoires américains et allemands, paraît être peu connu en France, bien qu'il existe depuis nombre d'années.

Jusqu'en ces dernières années, les catalogues de nos principaux marchands d'appareils pour laboratoires ne le mentionnaient même pas, quoique son usage, dans les manipulations analytiques, fut indiqué dans bien des cas, par exemple, dans toutes les analyses où l'emploi de filtres tarés avait été préconisé jusqu'ici; or, on sait combien est défectueuse cette méthode des filtres équilibrés.

Le creuset de Gooch se fabrique soit en porcelaine, soit en platine. Il est constitué par un creuset dont le fond est perforé d'une centaine de petits trous et qui peut être introduit à frottement doux, dans une capsule basse de même matière.

Intérieurement, un petit disque perforé, mobile, sert à maintenir, pendant les opérations de filtration et de lavage, la couche d'amiante en fibres dont il est garni.

L'amiante hydratée (*serpentine*) ne doit pas être employée pour le garnissage, car fréquemment, elle contient des produits solubles dans les réactifs. On doit employer l'amiante anhydre (*amphibole*), qui ne cède absolument rien aux réactifs courants, y compris les acides concentrés.

L'amiante est bouillie au préalable avec HCl concentré, puis avec SO^4H^2 concentré, et enfin lavée jusqu'à non acidité, séchée et calcinée.

Le lit d'amiante est légèrement tassé, puis maintenu en place par le petit disque perforé de porcelaine ou de platine.

Les avantages du creuset de Gooch sont multiples :

1^o Il permet d'employer, pour les lavages, des acides concentrés et de dessécher en présence desdits acides (sulfate de plomb, phosphomolybdate d'ammoniaque).

2^o Aucune réduction, due au charbon provenant de la calcination d'un filtre, ne peut avoir lieu (sulfate de plomb, acide stannique, etc).

3^o Toutes les causes d'erreur dues à l'hygroscopicité des filtres,

MARS 1903.

ainsi qu'à leur manque d'homogénéité, sont évitées (phosphomolybdate d'ammoniaque, sulfures d'arsenic, d'antimoine, etc.,).

4° Facilité de reprise des précipités, séchés ou calcinés, par ces divers réactifs.

Ce petit creuset peut aussi, grâce à un dispositif très simple, devenir un appareil à filtrer dans le vide. Pour cela, on le munit d'un anneau de caoutchouc qui entre à force dans un entonnoir cylindrique, dont la tige peut s'introduire dans le bouchon de caoutchouc d'une fiole à vide.

Après lavage, le creuset est placé dans la petite capsule et soumis à la dessiccation, laquelle peut être notablement accélérée en lavant le précipité 1 ou 2 fois à l'alcool et même à l'éther, s'il n'y a nul inconvénient (réduction) à faire cette opération.

Recherche de l'alcool méthylique dans les absinthes,

Par MM. SANGLÉ-FERRIÈRE et CUNIASSE (1).

Nous effectuons la recherche de l'alcool méthylique de la façon suivante :

50 cc. du liquide alcoolique provenant de la distillation de l'absinthe sont additionnés de 1 cc. d'acide sulfurique pur ; on y verse ensuite 5 cc. d'une solution de permanganate de potassium à saturation.

On attend pendant quelques minutes, afin que la coloration du produit soit franchement brune, sans coloration rouge due au permanganate en excès. Si l'on avait ajouté trop de permanganate et que la réduction ne se produisit pas totalement, il n'y aurait qu'à verser une ou deux gouttes d'une solution concentrée de tannin.

On sature alors avec une solution de carbonate de sodium, jusqu'à réaction très légèrement alcaline ; on filtre, et, sur la solution limpide, on verse 2 cc. d'une solution de phloroglucine à 1 gr. par litre et 1 cc. de potasse concentrée, qui produisent la coloration rouge très nette due à l'alcool méthylique.

S'il se produisait une faible coloration jaune rosée ou violacée, il n'y aurait pas lieu d'en tenir compte, la réaction obtenue en présence de l'alcool méthylique étant franchement rouge.

(1) Dans un ouvrage publié récemment (Sanglé-Ferrière et P. Cuniasse, *Nouvelle méthode d'analyse des absinthes*, Vve Ch. Dunod, éditeur, Paris), nous avons indiqué d'une manière très complète les recherches que nous avons faites sur cette question. Les lecteurs pourront se reporter à ce volume.

On peut contrôler le résultat de cet essai par la réaction de l'acide gallique ; à cet effet, on acidule la liqueur alcaline filtrée avec un peu d'acide sulfurique dilué ; on ajoute quelques centigrammes d'acide gallique en poudre ; on agite pour dissoudre ; lorsque l'acide gallique est dissous, on verse avec précaution un peu d'acide sulfurique pur, qui tombe au fond du tube ; au bout de quelques instants, il se forme, au plan de séparation de l'acide et du liquide alcoolique, une coloration bleue qui vient confirmer la présence de l'alcool méthylique.

On remarquera que ces réactions ne sont autres que celles déjà préconisées pour la recherche du formol.

Nous avons constaté, en effet, qu'au cours de l'oxydation de l'alcool méthylique, il y a formation de formol et qu'il ne s'en produit pas lorsque l'alcool éthylique est exempt d'alcool méthylique.

Cependant, ainsi que cela a été prouvé par M. Trillat, l'alcool de vin contenant des traces d'alcool méthylique donne, dans les conditions énoncées ci-dessus, une faible coloration. Mais cette faible coloration ne peut être confondue avec la coloration beaucoup plus intense produite par un alcool contenant seulement 1 p. 100 d'alcool méthylique. D'ailleurs, lorsque l'ensemble des résultats analytiques démontre qu'on se trouve en présence de l'alcool de vin, il n'y a pas lieu de considérer comme anormale la présence de l'alcool méthylique qu'on ne trouve qu'à l'état de traces.

Emploi du diamidophénol pour la recherche et le dosage de traces d'ammoniaque dans l'eau,

Par MM. le Dr MANGET, pharmacien-major, et MARION, ingénieur.

Le diamidophénol ou amidol donne une coloration jaune avec les solutions d'ammoniaque, et l'on peut utiliser cette réaction pour la recherche et le dosage de l'ammoniaque dans l'eau.

L'intensité de la coloration que donne l'amidol est de beaucoup supérieure à celle qu'on obtient avec le réactif de Nessler ; elle est nettement visible dans une solution diluée au 1/1.000.000, et la limite pourrait atteindre un chiffre encore plus élevé.

Le dosage colorimétrique de quantités très faibles d'ammoniaque libre peut se faire également avec la solution d'amidol.

Recherche de l'acide salicylique dans les aliments par la réaction colorée des sels ferriques,

Par M. H. TAFFE.

Il y a nombre d'années que nous avons proposé de remplacer, comme dissolvant extracteur, dans la recherche de l'acide salicylique, l'éther éthylique, dont les inconvénients étaient connus, par un mélange, à parties égales, *par exemple*, d'éther éthylique et d'éther de pétrole, mélange d'autant plus anhydre qu'il est plus pauvre en éther ordinaire.

Cette indication, textuellement reproduite par presque tous les chimistes qui se sont occupés de la recherche de cet antiseptique dans les aliments et plus particulièrement dans les boissons, est devenue la base de la méthode de recherche dite *allemande*, généralement employée aujourd'hui et donnant, d'après les travaux consciencieux de M. A. J. Ferreira da Silva, les résultats les plus sensibles, sans exposer à prendre pour de l'acide salicylique ajouté celui que le jus fermenté de raisin renferme naturellement, d'après ce chimiste, à l'état de traces, et celui que d'autres aliments végétaux contiennent également en quantité infinitésimale et engagé dans des combinaisons telles que l'éther méthylsalicylique, signalé dans les fraises par MM. Portes et Desmoulière.

Pour répondre à une objection qui nous était faite par ces deux derniers expérimentateurs, nous avons dû rappeler que, d'après des observations que nous avons publiées en 1886, notre mélange éthéré pouvait être déshydraté en quelque sorte à volonté en faisant varier les proportions des deux constituants du mélange. Nous venons aujourd'hui compléter notre observation en disant qu'il n'y a aucun inconvénient à employer l'éther de pétrole seul ($D < 0,700$), bien distillé, de manière à être exempt des homologues supérieurs dont l'évaporation est plus difficile.

L'emploi du seul éther de pétrole, mauvais dissolvant de l'eau et des acides minéraux libres, a cet autre avantage, sur l'éther ordinaire et sur les mélanges qui le contiennent, de ne pas entraîner et abandonner, en même temps que l'acide salicylique éventuel, l'acide chlorhydrique, du sel marin mis en liberté par l'acidification de l'aliment supposé salicylé, lorsque cet aliment est une salaison, une conserve de poissons, par exemple.

Les acides minéraux libres en excès diminuent, on le sait, l'intensité de coloration du salicylate ferrique et, par suite, la sensibilité de recherche de cet antiseptique.

Interprétation de l'action du perchlorure de fer sur l'acide salicylique, le salicylate de méthyle, l'hydrure de salicyle et quelques autres composés phénoliques,

Par M. A. DESMOULIÈRE.

MM. Schneegans et Géroock (1) ont indiqué, en 1891, un procédé très pratique permettant de rechercher rapidement l'acide salicylique dans le salicylate de méthyle. Leur procédé est basé sur ce fait que le salicylate de méthyle, coloré à l'aide du perchlorure de fer dilué, se décolore par agitation avec du chloroforme, la solution restant, au contraire, colorée en présence d'une simple trace d'acide salicylique contenue dans le salicylate de méthyle. L'aldéhyde salicylique se comporte comme le salicylate de méthyle.

Quelle est dans la réaction précédente l'action du chloroforme ? Voici comment nous avons pu en trouver l'explication. Nous avons pris 20 cc. de solution aqueuse saturée, à la température ordinaire, de salicylate de méthyle, et nous y avons ajouté goutte à goutte du perchlorure de fer dilué, jusqu'à obtention du maximum de coloration.

Le liquide, placé dans une boule à décantation, a été additionné de 10 cc. de chloroforme et agité pendant quelques minutes. Nous avons constaté la disparition complète de la couleur violette. Après repos, le chloroforme a été soutiré et filtré ; la solution aqueuse, d'autre part, a été également recueillie et filtrée.

Nous désignerons, pour plus de commodité, la solution chloroformique par C et la solution aqueuse par A.

Dans le but de voir si le salicylate de méthyle libre ou combiné se trouvait dans la solution chloroformique, celle-ci a été agitée avec 20 cc. environ d'eau légèrement alcalinisée par la soude ; puis, cette solution aqueuse, après filtration, a été acidulée et agitée avec de l'éther. L'éther, décanté et évaporé à la température ordinaire, a fourni un résidu possédant une odeur caractéristique de salicylate de méthyle et se colorant en violet par le perchlorure de fer. La solution ainsi colorée se décolorait par addition de chloroforme.

Quant à la solution aqueuse A, le fer en a été précipité par la soude ; après filtration, la liqueur acidulée a été agitée avec de l'éther, et cet éther a été décanté et évaporé comme précédemment. Le résidu obtenu n'a fourni, en présence du perchlorure de fer dilué, qu'une coloration violacée excessivement faible et à peine sensible.

(1) *Apotheker Zeitung*, 1891, n° 92.

Il faut conclure de ces résultats que le chloroforme, agité avec une solution de salicylate de méthyle colorée en violet par le perchlorure de fer, s'empare immédiatement de la totalité du salicylate.

On peut se demander maintenant, si, dans cette action, le chloroforme dissout simplement le salicylate de méthyle, qu'il sépare ainsi de sa combinaison ferrique, ou bien s'il dissout le composé ferrique tel quel ou plus ou moins modifié.

Les expériences suivantes l'indiquent ; si l'on évapore au bain-marie une solution chloroformique analogue à la liqueur C, on obtient un résidu constitué par trois ou quatre petites gouttelettes jaunâtres ; si l'on traite par l'eau, ces gouttelettes se dissolvent peu à peu, sans qu'aucune coloration apparaisse ; mais, si l'on vient à ajouter quelques gouttes de perchlorure de fer dilué, la teinte violette se manifeste à nouveau.

L'éther remplit le même rôle, dans ces réactions, que le chloroforme ; en évaporant rapidement, à la température ordinaire et en présence de quelques centimètres cubes d'eau, une liqueur éthérée analogue à la liqueur chloroformique C, les mêmes résultats s'observent : on obtient une solution tout à fait incolore, mais se recolorant par addition de perchlorure de fer. L'intensité de cette coloration est un peu inférieure à celle obtenue avec la solution aqueuse primitive de salicylate de méthyle, ce qui provient de pertes de salicylate de méthyle pendant l'évaporation de l'éther. Mais, si l'on opère comparativement, c'est-à-dire si l'on agite avec le même volume d'éther, d'une part une solution de salicylate de méthyle colorée par le perchlorure de fer, d'autre part le même volume de solution non colorée, l'évaporation de l'éther, dans les deux cas, fournit des résidus se colorant d'une façon identique par le perchlorure de fer.

Cette dernière expérience surtout est concluante. Enfin, l'éther, pas plus que le chloroforme, n'enlève de fer.

En résumé, si l'on agite une solution aqueuse de salicylate de méthyle, colorée par le perchlorure de fer dilué, avec du chloroforme, de l'éther, ou même avec de l'éther acétique, de l'éther de pétrole ou de la benzine, ces dissolvants s'emparent du salicylate de méthyle et laissent le fer dans la solution aqueuse ; c'est pourquoi, si l'on vient à évaporer le dissolvant en présence de cette solution aqueuse qu'il a décolorée, la teinte primitive réapparaît.

Ces réactions trouvent très probablement leur cause dans le peu de stabilité de la combinaison ferrique et dans la différence énorme de solubilité du salicylate de méthyle dans l'eau et dans

le chloroforme, l'éther, l'éther acétique, l'éther de pétrole et la benzine.

Tout ce qui vient d'être dit s'applique à l'hydrure de salicyle.

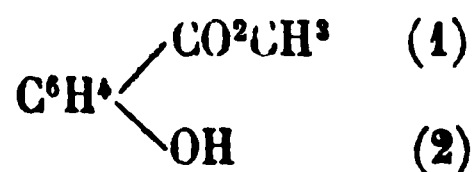
Au contraire, pour l'acide salicylique, rien de semblable ne se produit : le salicylate de fer reste tel quel dans la solution aqueuse.

Un fait assez intéressant se dégage de ce qui précède, car, non seulement on a ainsi une réaction décelant l'acide salicylique dans le salicylate de méthyle et dans l'aldéhyde salicylique, mais on a aussi un procédé permettant, dans une solution aqueuse, de séparer le salicylate de méthyle de l'acide salicylique, ou l'aldéhyde salicylique de l'acide salicylique.

Supposons le cas d'une solution de salicylate de méthyle et d'acide salicylique ; on produira le maximum de coloration à l'aide du perchlorure de fer dilué ; on agitera avec de l'éther par exemple, et, après repos, on séparera les deux liquides.

L'éther, évaporé à la température ordinaire, seul ou en présence d'un peu d'eau, laissera le salicylate de méthyle. La solution aqueuse, acidulée par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilué, sera agitée ensuite avec de l'éther. En évaporant cette deuxième solution étherée, on aura l'acide salicylique.

Une question se pose maintenant : si la coloration fournie par le salicylate de méthyle



est due à la présence du groupement phénolique OH, les mêmes faits que nous venons de signaler doivent se reproduire avec d'autres corps phénoliques.

Nous avons, en effet, pu vérifier qu'une solution aqueuse étendue d'acide phénique, colorée en bleu par le perchlorure de fer en solution aqueuse étendue, se décolore par agitation avec l'éther ou l'éther acétique ; elle se décolore partiellement par agitation avec le chloroforme et la benzine, et ne se décolore pas par agitation avec l'éther de pétrole. Ces actions sont parallèles à la solubilité de l'acide phénique dans les liquides ci-dessus.

De même la coloration bleue fournie par la résorcine avec le perchlorure de fer disparaît par agitation avec l'éther ou l'éther acétique, mais ne disparaît pas avec le chloroforme, l'éther de pétrole et la benzine, liquides dans lesquels la résorcine est peu soluble.

Élimination et dosage du manganèse dans certains produits,

Par M. M.-Emm. Pozzi-Escot.

Il est quelquefois difficile d'éliminer le manganèse de certains produits ; c'est ainsi, par exemple, qu'en présence des acides de la série aromatique, la précipitation par l'ammoniaque ne peut conduire à l'élimination complète du manganèse, à moins qu'on ne fasse intervenir le chlore ou le brome, qui sont à proscrire dans ces conditions, parce qu'ils attaquent les produits qu'on voudrait isoler.

J'avais récemment à éliminer d'un produit industriel renfermant des produits complexes de la série aromatique, dont je voulais faire l'analyse immédiate et qu'il n'était possible d'isoler que par cristallisation, de grandes quantités de manganèse en présence d'une forte proportion de sels ammoniacaux et d'ammoniaque libre. Il était impossible d'employer les procédés habituels de précipitation du manganèse.

J'eus alors recours à une addition d'eau oxygénée ; le traitement à l'eau oxygénée, répété deux fois, m'a permis d'éliminer complètement le manganèse à l'état de peroxyde, sans que l'agent de peroxydation ait atteint le produit qu'il s'agissait de préserver.

J'ai reconnu ultérieurement que le persulfate d'ammonium peut également être employé pour la peroxydation du manganèse dans le dosage de ce corps. Les persulfates sont aujourd'hui faciles à se procurer et bien plus commodes à manipuler que le chlore ou le brome, qu'ils peuvent remplacer avantageusement dans ce cas.

Nouveau procédé d'assainissement des eaux par l'action combinée du peroxyde de fer et de l'oxyde hypochloreux (ferrochlore),

Par M. DUYK

Chimiste au ministère des Finances et des Travaux Publics de Belgique.

(Suite) (1)

Propriétés du ferrochlore. — Si l'on introduit du ferrochlore dans une eau trouble, riche en matière putrescibles et en micro-organismes, voici les phénomènes qu'on observe :

1^o L'anhydride hypochloreux, ou, si l'on veut, le mélange

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 13 et 53.

d'oxydes de chlore, de chlore et d'oxygène, exerce son action toxique sur les diverses bactéries que l'eau renferme et en même temps oxyde, toutes réserves étant faites au sujet des quantités mises en présence, les matières organiques facilement combustibles, ainsi que les premiers produits de la décomposition de ces matières (ammoniaque, acide nitreux, gaz sulfurés) et aussi certaines sécrétions microbiennes, zymases et toxines, très sensibles, on le sait, à l'action des oxydants. Ces différents cas peuvent facilement être examinés *in vitro*.

A) *Action sur les micro-organismes.* — On introduit, dans un litre d'eau polluée, trouble, d'odeur prononcée, une proportion de réactif telle que le liquide renferme finalement 2 à 8 milligr. de Cl, selon que l'eau mise en expérience est plus ou moins riche en matières réductrices. Au bout d'un quart d'heure de contact, temps reconnu suffisant pour l'anéantissement complet de la vie microbienne, on filtre sur ouate d'amiante préalablement flambée.

Lesensemencements ont été effectués immédiatement en bouillon nutritif et en peptone gélatinée, disposée ensuite sur plaques de Petri ; la numération a été faite, comme d'habitude, au bout de 8 à 10 jours.

Voici quelle a été la teneur de l'eau en germes microbiens :

Eau brute	Eau traitée	Eau brute	Eau traitée
—	—	—	—
7600	2	11200	0
variés	liquéfiants	variés	—
avec coli-bacille	banaux	avec coli-bacille	—

Aspect des cultures en bouillon :

12 tubes :
Un seul tube s'est troublé au bout
de 8 jours ;
les autres restent indemnes.

12 tubes :
Aucun trouble n'a
été constaté.

B) *Action sur des organismes inférieurs (infusoires, etc.)* — Dans les mêmes conditions que précédemment, des *cyclops*, qu'un échantillon d'eau contenait en abondance, ont été paralysés ou tués dans un espace de temps variant de 10 à 20 minutes ; cette action toxique du chlore paraît conséquemment devoir s'étendre à d'autres organismes et à leurs germes (œufs de vers, etc.)

C) *Action sur les zymazes.* — Elle semble démontrée par l'expérience suivante : une solution de pepsine, renfermant ce principe en quantité *strictement nécessaire* à la dissolution, dans les circonstances les plus favorables, d'une quantité donnée d'albu-

mine coagulée (5 gr.), avait été additionnée préalablement d'une proportion d'acide hypochloreux correspondant à 0 gr. 005 de chlore. Le mélange, soumis à la température de 36 à 40 degrés pendant 12 heures, n'a subi aucun changement, et aucune trace de peptonisation n'a été observée. Par analogie, il y a donc lieu d'admettre comme vraisemblable la destruction des toxines, produits de sécrétion des microbes, si facilement oxydables.

D) *Action sur l'urée et ses congénères.* — On sait que l'urée et ses dérivés sont facilement détruits par l'acide hypochloreux, avec élimination d'azote et d'acide carbonique; lorsqu'ils se trouvent en solution très diluée, ces produits, mis en présence du réactif dans les conditions habituelles, nous ont donné un peu d'acides nitreux et nitrique.

E) *Action sur l'ammoniaque.* — Mêmes constatations que ci-dessus.

F) *Action sur certaines matières réductrices.* — Elle s'exerce avec la plus grande facilité sur les sulfures et les nitrites, qu'elle oxyde entièrement; elle est, du reste, facilitée par la présence du peroxyde de fer.

2° L'hydroxyde de fer plus ou moins suroxydé ajoute à l'action des oxydes de chlore et de l'oxygène que ceux-ci sont susceptibles de fournir, ses propriétés épuratrices bien connues, qui se traduisent principalement par l'élimination, à l'état de composés ferriques insolubles, des produits qui communiquent à l'eau souillée sa coloration jaunâtre, son odeur et sa saveur particulières, produits dont la composition est mal connue et auxquels on a donné les dénominations d'acides humique, crénique, apocrénique, etc., et par la combustion de certains autres. De plus, les flocons d'hydroxyde de fer agissent aussi mécaniquement; l'état dans lequel ce produit prend naissance, dans notre réaction, explique ses propriétés déféquantes et favorise ses affinités.

Remarques. — Pour procéder à l'assainissement d'une eau de composition donnée, pour en assurer l'épuration, en même temps que la parfaite stérilisation de sa flore bactérienne, il faut faire réagir le réactif ferrochloré en proportions convenables. Il est bien évident, par exemple, qu'une eau fortement polluée réclamera l'intervention d'une quantité du réactif stérilisateur plus considérable que celle correspondant à une eau peu chargée en matériaux réducteurs.

Si l'on s'en tenait simplement à une quantité invariable de réactif, quel que soit l'état de pollution de l'eau, deux éventualités seraient à prévoir.

1^o *L'eau est très impure.* — Le réactif portant de préférence son action sur les matières plus facilement oxydables, il est à craindre que, celle-ci étant annihilée, par suite de la neutralisation du mélange oxydant, la stérilisation du liquide ne soit incomplète ou nulle.

2^o *L'eau est peu chargée.* — La plus grande partie non utilisée du réactif reste libre au sein du liquide.

Ces deux considérations montrent qu'ici se trouve le point délicat de l'opération. Mais cette question de plus ou du moins, inhérente à d'autres méthodes d'épuration, celle à l'ozone, par exemple, peut être facilement résolue par un essai préalable *in vitro*, lequel donnera d'utiles renseignements touchant les quantités à faire intervenir, si l'on veut faire une application industrielle du procédé. Ces quantités sont variables, on l'a vu, mais nos expériences sur des eaux de canaux (1), type des eaux polluées par des déjections humaines et par certains produits résiduaux de l'activité industrielle, nous permettent de fixer à 0 gr. 005 — 0 gr. 007 de chlore les quantités moyennes d'hypochlorite à faire intervenir. Ces quantités, auxquelles s'ajoutent les proportions équivalentes de sel ferrique, assurent l'épuration pratiquement complète d'eaux contenant de 5.000 à 10.000 germes par cc. et présentant une teneur en matières organiques ou réductrices correspondant à 8 cc., et même davantage, de solution de permanganate de potasse $\frac{N}{10}$; elles assurent en même

temps la présence dans l'eau, au moment du traitement, d'un léger excès de chlore, reconnaissable à la propriété que possède alors le liquide, séparé par filtration du précipité ferrique, de bleuir l'empois d'amidon ioduré (2). Cette expérience suffit à elle seule pour démontrer que l'action du réactif a été complète. Lorsque la quantité de chlore libre demeurée au sein du liquide n'est pas trop grande, cet élément disparaît peu à peu, et, comme on ne le retrouve plus tel quel, même après addition d'une trace d'acide, il est à supposer qu'il s'est entièrement salifié ou bien qu'il s'est additionné à la molécule organique. Dans tous les cas, si l'on voulait s'en débarrasser sur le champ, il suffirait d'agiter l'eau traitée avec un peu de fer métallique.

(1) La plupart de nos expériences ont porté sur les eaux du canal de Plasschendaale-Nieuport, qui reçoit des eaux très impures, de sucrerie, de rouissage, etc., ainsi que des immondices.

(2) Il est bon, en vue d'éviter l'action des sels ferriques que l'eau contiendrait éventuellement, d'agiter préalablement celle-ci avec un peu de carbonate de chaux et de ne faire agir l'empois que sur la liqueur filtrée.

Il y a encore lieu de faire remarquer que le procédé au ferro-chlore introduit fatalement dans l'eau une petite quantité de chlorure de sodium ou de calcium, suivant qu'on aura fait réagir avec le sel ferrique l'hypochlorite de soude ou l'hypochlorite de chaux (la quantité de chlorures ainsi produits ne dépasse jamais, on le verra plus loin, 0 gr. 02 (exprimée en Cl) par litre). Ces sels, absolument inoffensifs, font d'ailleurs partie intégrante de la composition des eaux potables, et nous ne sachions pas que la légère augmentation qu'ils subissent, par l'effet du traitement, puisse avoir quelque influence sur l'eau traitée. M. G. Pouchet (1), qui fait autorité en la matière, ne reconnaît-il pas que la proportion des sels minéraux dissous dans l'eau ne saurait tenir qu'une faible place dans les préoccupations de l'hygiéniste ?

Il semble donc qu'il ne puisse venir à l'esprit de personne de considérer l'éventualité d'une augmentation de l'eau en chlorure, voire même de la présence d'une trace insignifiante d'un composé chloré, comme pouvant constituer un vice rédhibitoire, en considération de l'énorme amélioration qu'apporte aux eaux le procédé au ferrochlore.

Cette amélioration se traduit, non seulement par l'élimination de tous les organismes nocifs, mais encore par un changement important dans la composition chimique et conséquemment dans les propriétés organoleptiques de l'eau. Celle-ci, de quelque provenance qu'elle soit, possède toutes les qualités d'une eau saine et agréable ; elle se montre incolore, inodore (lorsque l'eau brute n'est point trop odorante), d'une limpidité parfaite, dépourvue de toute matière organique nuisible, bien entendu après avoir subi une filtration convenable.

(A suivre).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage alcalimétrique de l'acide phosphorique en présence d'autres acides. — M. BOULEZ (*Bull. Soc. chim. du Nord de la France*, 1902). — L'auteur rappelle qu'avec les phosphates alcalins, la phtaléine du phénol vire au rouge dès que deux atomicités sont saturées. D'autre part, l'acide phosphorique, en solution aqueuse et en présence d'un excès de

(1) G. Pouchet. *Annales d'hygiène publique et de médecine légale*, avril 1891.

soude, forme, lorsqu'on met assez d'alcool, la combinaison tribasique qui se dépose, indifférente colorimétriquement à la phénolphtaléine. Sur ce principe, il a établi la méthode suivante :

10 cc. du liquide contenant le mélange d'acides sont additionnés de phénolphtaléine, puis de soude caustique en solution concentrée, jusqu'à coloration rose. On rectifie la coloration par addition d'un peu d'acide phosphorique. L'acide se trouve alors à l'état de phosphate disodique.

On ajoute de la soude demi-normale en quantité connue et en excès sur celle nécessaire pour constituer le phosphate tricalcique, d'après l'évaluation de la teneur en acide phosphorique de la solution (par exemple 10 cc. pour 0 gr 4 à 0 gr. 5 de phosphate disodique) ; on agite et l'on ajoute 100 à 150 gr. d'alcool neutre et fort ; on laisse agir pendant une demi-heure en agitant de temps en temps ; l'excès de soude est titré avec une liqueur équivalente d'acide acétique.

La décoloration de la solution est fugace, mais elle est nette ; il ne reparait qu'une très légère teinte rosée.

Le calcul se fait très facilement, l'acidité dosée dans la seconde partie de l'opération étant évaluée en acide phosphorique, ce dernier étant supposé monobasique. L'auteur pense que la méthode pourra servir dans l'analyse des engrais phosphatés.

Localisation de l'arsenic dans quelques organes des animaux et des plantes. — M. A. GAUTIER (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 17 novembre 1902). — M. A. Gautier a recherché l'arsenic dans les plumes d'oiseaux, et il a constaté que le duvet, qui semble correspondre au poil des mammifères, renferme de l'arsenic (0 milligr. 12 p. 100) ; les plumes des ailes et de la queue, qui sont de simples organes de locomotion, n'en contiennent pas.

Les plumes qui servent d'ornement au mâle, celles de la queue du paon, par exemple, contiennent de l'arsenic ; toutefois, les canons de ces plumes ne renferment pas d'arsenic, celui-ci étant localisé dans les barbes colorées. Après la saison des amours, l'arsenic s'élimine par la chute de ces plumes ornementales ; cette observation rappelle celle faite par M. Gautier chez les mammifères, relativement à l'accumulation de l'arsenic dans les poils et les cornes du mâle et à son élimination par la perte de ces poils, ainsi que par les sécrétions sexuelles de la femelle au moment du rut.

Ces faits prouvent que l'arsenic est localisé dans les organes des animaux en corrélation avec le fonctionnement de la peau, du cerveau et des organes de la reproduction.

M. Gautier a aussi trouvé de l'arsenic dans les algues marines qui sont riches en iode (*Fucus vesiculosus*, *F. digitatus*, *F. serratus*) ;

les quantités constatées varient de 0 milligr. 082 à 0 milligr. 208 p. 100. Les algues d'eau douce (*Spyrogyra* et *Cladophora*) en contiennent beaucoup moins (de 0 milligr. 008 à 0 milligr. 040 p. 100.

Le boghead (charbon de houille à longue flamme, qui, d'après M. B. Renault, est formé de débris de spores d'algues d'eau douce) renferme de 0 milligr. 30 à 2 milligr. 50 p. 100 d'arsenic, ce qui prouve que ce métalloïde se rencontre aussi bien dans les algues géologiques que dans les algues modernes.

L'arsenic peut aussi se trouver dans les algues non chlorophylliennes. Sachant que les eaux sulfureuses en contiennent, M. Gautier a pensé que, dans ces eaux, il devait, comme l'iode, se trouver condensé dans les éléments figurés de ces eaux (sulfuraires, glairine et barégine); en effet, la glairine de Luchon, desséchée, contient 0 milligr. 36 p. 100 d'arsenic.

Puisque l'arsenic existe dans les algues modernes, il doit se rencontrer dans les algues minuscules qui, avec quelques autres êtres vivants, forment la partie principale du plankton des eaux de la mer. Il faut même que l'arsenic existe dans ces eaux, puisque les végétaux et les animaux qui y vivent ne sauraient le retirer que de ce milieu. Pour s'en assurer, M. Gautier a filtré de l'eau de mer sur porcelaine; il a recueilli le dépôt glaireux brun rougeâtre qui se trouvait à la surface du filtre et il y a trouvé 0 milligr. 0025 d'arsenic pour 1 litre d'eau de mer. Quant à l'eau de mer filtrée et privée de ses éléments figurés, elle en contient également des traces. L'arsenic se trouve vraisemblablement dans l'eau de mer à l'état organique, comme l'iode qui l'accompagne.

M. Gautier a pensé que l'arsenic ne pouvait avoir été initialement fourni à la mer que par les roches primitives; il a analysé du granit de Bretagne, et il a constaté que l'arsenic accompagne généralement le fer dans ces roches (0 milligr. 06 p. 100).

En définitive, l'arsenic paraît jouer un rôle universel, comme l'azote et le phosphore; il existe en petite proportion, mais sans exception, dans les roches primitives, dans les terres, dans la mer, dans les végétaux (notamment dans les algues), ainsi que dans les animaux terrestres et marins. Chez ceux-ci, il se localise surtout dans les organes d'origine ectodermique qui président aux sensations et à la reproduction.

Composition des gaz de plusieurs eaux minérales.

— M. CH. MOUREU (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 janvier 1903). — M. Moureu a analysé le gaz contenu dans cinq eaux minérales de la région pyrénéenne: l'eau de la source Peyré, à Ogeu (Basses-Pyrénées); celle de la source Nehe ou Fontaine-Chaudé et de la source du Trou-des-Pauvres, à Dax (Landes); celle de la source Vieille, aux Eaux-Bonnes (Basses-

Pyrénées), et celle de la source Saint-Augustin, à Panticosa (Espagne). Dans toutes ces eaux, le mélange gazeux, riche en azote, s'échappe spontanément, par bulles, au griffon.

M. Moureu a mis le mélange gazeux de ces eaux en contact prolongé avec la potasse hydratée, puis avec la potasse fondue, pour enlever l'acide carbonique ; le résidu, après avoir été séché, a été chauffé au rouge sombre, en présence d'un mélange de chaux anhydre et de magnésium bien sec, mélange qui a fixé l'azote et l'oxygène ; par l'examen spectroscopique du résidu, l'argon et l'hélium ont été recherchés.

Voici la composition de ces gaz, en volume, et exprimée en centièmes :

	Source Peyré.	Source Nehe.	Source Trou- des-Pauvres.	Source Vieille.	Source St-Augustin.
Nature de l'eau . . .	lithinée	sulfatée calcique et chlorurée sodique	sulfatée calcique et chlorurée sodique	sulfureuse	siliceuse
Sels minéralisateurs par litre d'eau	0 gr. 225	1 gr. 024	1 gr. 024	0 gr. 576	0 gr. 126
Température de l'eau .	19° 5	64°	64°	32°	30°
Azote	90.6	96.6	96.2	98.2	97.0
Oxygène	5.7	1.0	0.7	—	1.6
Acide carbonique. . .	2.8	0.8	1.9	—	0.2
Argon	0.9	1.6	1.2	1.8	1.2
				argon et hélium	

On voit que la source des Eaux-Bonnes contient de l'hélium avec l'argon.

A ce propos, M. Moureu rappelle que, en 1896, il a analysé les gaz de l'eau de la source de Maizières (Côte-d'Or) et qu'il y a trouvé une énorme proportion (80 p. 100 environ) d'un mélange d'argon et d'hélium.

Ces recherches ont leur intérêt ; M. Ramsay vient de découvrir dans l'air atmosphérique trois nouveaux gaz : le crypton, le néon et le xénon ; il serait intéressant de savoir si ces gaz font partie des gaz des eaux minérales.

La réaction d'Uhlenhuth pour distinguer le sang de l'homme de celui des animaux. — M. BARTHE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'octobre 1902). — M. Barthe a continué les expériences entreprises par lui dans le but de se rendre compte du degré de certitude que présente la réaction des sérums précipitants, dite réaction d'Uhlenhuth, pour distinguer le sang de l'homme de celui des animaux, expériences que nous avons publiées dans ce Recueil (1).

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 226.

Les nouvelles recherches qu'il a faites l'ont conduit aux résultats suivants :

Etant donné qu'il est toujours assez difficile de se procurer du sang humain pour l'injecter aux lapins, dans le but de communiquer au sang de ces animaux la propriété précipitante à l'égard du sang humain, il est possible de remplacer ce sang humain par des liquides d'épanchements albuminoïdes (humains).

On peut encore dessécher dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique le sérum humain et se servir de ce sérum desséché pour l'injecter aux lapins. Il est seulement nécessaire d'en injecter une dose un peu plus élevée que celle correspondant à la quantité de sérum frais qui doit être injectée.

Il est encore possible de conserver à l'état d'extrait sec le sérum précipitant de lapin, en l'évaporant, comme le sérum humain, dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique ; pour se servir de cet extrait sec de sérum de lapin, on le dilue avec une solution de chlorure de sodium à 4.5 p. 1.000. Un mois après sa séparation, cet extrait de sérum précipitant devient difficilement soluble dans la solution de chlorure de sodium et dans l'eau distillée. Pour effectuer la réaction d'Uhlenhuth, il est indispensable de soumettre la solution de cet extrait à la centrifugation, avant de lui ajouter le sérum suspect. Quatre mois plus tard, ce même extrait de sérum précipitant n'est plus soluble, et le liquide résultant de la macération ne précipite plus le sérum humain.

Le sérum sanguin normal, desséché dans les mêmes conditions, conserve beaucoup plus longtemps sa solubilité dans l'eau et dans la solution de chlorure de sodium ; il en est de même des sérums précipitants, lorsque les lapins ont été injectés avec du sang d'un animal, et non avec du sang humain.

La présence du sang étant démontrée par la production des cristaux d'hémine et, au besoin, par l'examen spectroscopique, la réaction d'Uhlenhuth est le principal élément d'investigation permettant à l'expert de se prononcer sur l'origine probable de ce sang. Seule, cette réaction ne suffirait pas à affirmer la présence du sang, et encore moins à affirmer l'origine de ce sang. Elle prend place, d'après M. Barthe, avant l'examen microscopique des hématies, et surtout avant leur mensuration. Entre les mains d'un expert prudent et habile, elle peut faciliter la diagnose du sang humain.

Différenciation du sang de l'homme d'avec celui des animaux par le sérum précipitant. — Nous résumons ici un rapport présenté par M. Ogier à la Société de médecine légale sur un travail de M. Stoenesco, de Bucarest, relatif au procédé consistant à employer la réaction d'Uhlenhuth pour différencier le sang de l'homme de celui des animaux.

Dans son rapport, M. Ogier signale simplement ce qu'il y a de nouveau dans le travail de M. Stoenesco.

Ce dernier préfère l'injection péritonéale de sérum humain à l'injection sous-cutanée, qui avait été recommandée dans le principe ; d'après la technique de MM. Wassermann et Schütze, on injecte au lapin 50 cc. de sérum humain en cinq fois, à six jours d'intervalle, et à raison de 10 cc. chaque fois.

M. Stoenesco est arrivé à injecter en une seule fois 20 cc. de sérum humain, mais il ne propose pas de modifier la technique de MM. Wassermann et Schütze.

M. Stoenesco recueille le sang des lapins injectés en ouvrant la cavité thoracique, faisant saillir le cœur au dehors et coupant l'extrémité de cet organe au-dessus d'une éprouvette stérilisée. On recueille ainsi plus facilement un sérum vraiment stérile.

M. Stoenesco a observé, ainsi que d'autres expérimentateurs, que la production rapide et abondante des précipités n'a lieu que lorsqu'on opère sur le sang du même animal que celui injecté au lapin dont on emploie le sérum ; il a observé également des précipités avec le sang d'autres animaux, mais ces précipités sont moins abondants et se forment lentement.

M. Stoenesco a constaté que le précipité caractéristique se forme très bien lorsque les taches, au lieu d'être dissoutes dans l'eau ordinaire ou l'eau salée physiologique, sont dissoutes dans une solution de soude caustique à 1 p. 100. L'emploi de la soude facilite beaucoup la dissolution et permet d'opérer sur des taches qui, sans cet artifice, ne pourraient être examinées.

Emploi des nitrates pour caractériser les vins de sucre. — M. CURTEL (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 12 janvier 1903). — M. Curtel a recherché un moyen permettant de reconnaître l'emploi du sucre dans la vinification, dès que la dose employée dépasse les limites de 4 à 5 kilos par hectolitre que l'usage a consacrées et que la loi tolère, et il propose de conserver dans le sucre ou d'y introduire, après purification, dans la proportion de 1/1000 environ, le nitrate de potasse, qui existe dans la betterave, qui fait totalement défaut dans les vins et qu'on ne rencontre que dans ceux qui ont été mouillés à l'aide d'eaux de puits riches en nitrates.

Avant de proposer les nitrates pour caractériser les vins de sucre, M. Curtel s'est assuré que les nitrates ajoutés, soit à la vendange vinifiée à la façon ordinaire, soit à des moûts stérilisés et ensemencés de levures diverses, soit à des vins faits, ne disparaissent pas ; le réactif employé par lui, pour caractériser la présence des nitrates, a été le sulfate de diphénylamine ; dans les conditions où M. Curtel a opéré, le réactif employé a révélé sans difficulté, dans les vins rouges, la présence du nitrate, dès que

la teneur était de 30 à 40 milligr. par litre ; avec les vins blancs ou peu colorés, la réaction a été plus sensible encore.

M. Curtel a constaté que les ferments de la tourne et de l'acescence semblent capables de détruire les nitrates et, par suite, d'empêcher la réaction qui doit caractériser les vins de sucre, si ce sucre contient des nitrates, comme le propose M. Curtel ; mais les vins piqués ou tournés sont déjà suffisamment disqualifiés pour qu'il ne soit pas nécessaire de rechercher s'ils ont été sucrés.

Il est possible pourtant qu'au cours des fermentations secondaires qui se poursuivent lentement dans les grands vins, sous l'influence d'organismes analogues ou identiques à ceux de la tourne ou de l'acescence, fermentations auxquelles ces vins doivent une part de leurs qualités, il y ait, à la longue, utilisation et, par suite, disparition des nitrates, mais on doit reconnaître que ce qui est à redouter pour les viticulteurs, ce n'est pas le sucrage des grands vins, mais la production intensive de vins artificiels destinés à la consommation immédiate.

Dosage volumétrique de la caséine vraie et des autres albuminoïdes du lait. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'octobre 1902). — Quelques chimistes prétendent qu'il est préférable de déterminer la valeur d'un lait en cherchant combien il renferme d'azote total, plutôt qu'en dosant les matières albuminoïdes proprement dites ; cette opinion est contestable ; alors que Danilewski et ses élèves déniaient toute valeur nutritive à certaines substances peptoniques, conservant cependant encore la propriété des albuminoïdes plus condensés de précipiter par l'iodure mercurico-potassique en milieu acétique, comment admettre que des produits de régression des matières protéiques, bien plus dégradés que les peptones, puisqu'elles sont assez modifiées dans leur molécule pour ne point être insolubilisées par ce réactif, puissent compter sérieusement au point de vue de l'alimentation lactée ?

Il est assurément plus rationnel de pratiquer le dosage des principes azotés précipitables par la liqueur ioduro-mercurelle.

Pour opérer ce dosage, on a recours au procédé qu'a fait connaître M. Denigès en 1896 (1) et qui peut être étendu au dosage de ce qu'on appelle caséine vraie et des albuminoïdes non précipitables à froid par l'acide acétique. Pour cela, il y a lieu de faire deux opérations successives.

Première opération. — Dans un matras jaugé de 200 cc., on introduit 25 cc. de lait, 1 cc. d'une solution à 30 p. 100 d'oxalate neu-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1896, page 407.

tre de potasse, et l'on agite; on ajoute 20 cc. d'une solution préparée avec 13 gr. 55 de bichlorure de mercure, 36 gr. d'iodure de potassium et quantité suffisante d'eau pour 1 litre; on ajoute dans le matras 2 cc. d'acide acétique cristallisable; on verse de l'eau jusqu'au trait de jauge; on agite et l'on filtre; 100 cc. du filtratum sont alors introduits dans un vase conique de 250 à 300 cc., dans lequel on a préalablement introduit 10 cc. d'une solution de cyanure de potassium équivalente à une solution décimale de nitrate d'argent et 15 cc. d'ammoniaque; avec une burette, on verse de la solution à 1/10 de nitrate d'argent jusqu'à trouble faible, mais persistant. Soit a le nombre de dixièmes de cc. de cette solution employée, nombre toujours supérieur à 48; de a , on retranche 48, et, avec la valeur ainsi obtenue, on se reporte au tableau suivant, qui donne immédiatement la dose en grammes, par litre, de l'ensemble des albuminoïdes du lait;

Valeurs de $a - 48$	Albuminoïdes par litre.	Valeurs de $a - 48$	Albuminoïdes par litre.
0	0	24	22.25
1	1	25	23.50
2	1.75	26	24.75
3	2.50	27	26
4	3	28	27
5	3.75	29	28
6	4.50	30	29.25
7	5.50	31	30.75
8	6.50	32	32
9	7.45	33	33.50
10	8	34	35
11	9	35	37
12	10	36	39
13	11	37	40.50
14	12	38	42.75
15	13	39	45
16	14	40	47
17	15	41	49
18	16	42	51.50
19	17	43	54
20	18	44	57.20
21	19	45	60
22	20	46	62.50
23	21		

Deuxième opération. — Pour avoir les albuminoïdes non précipitables par l'acide acétique, on prend, dans un matras de 250 cc., 50 cc. de lait, environ 180 cc. d'eau, et l'on agite; on ajoute 0 cc. 2 d'acide acétique cristallisable et de l'eau jusqu'au trait de jauge; on agite encore et l'on filtre; on prend 125 cc. du filtratum, qui représentent 25 cc. de lait; on les introduit dans un matras de

200 cc. ; on ajoute 1 cc. d'une solution d'oxalate de potasse à 30 p. 100, 20 cc. de solution d'iodure mercurico-potassique et 2 cc. d'acide acétique cristallisable ; on complète 200 cc. avec de l'eau ; on agite ; on filtre et l'on termine comme ci-dessus.

La nouvelle valeur b de nitrate d'argent employé, diminuée encore de la constante 48, donne, avec l'aide du tableau, la dose des albuminoïdes non précipitables par l'acide acétique pour 1 litre de lait.

Soit A le nombre exprimant l'ensemble des albuminoïdes du lait essayé, et B celui représentant les albuminoïdes non précipitables par l'acide acétique ; $A - B$ indiquera la proportion de caséine vraie contenue dans 1 litre de lait.

On pourrait déterminer de la même façon, après filtration, les albuminoïdes du lait non coagulables par la présure, d'où l'on déduirait la portion protéique coagulée, ce qui a une grande importance dans l'industrie des fromages.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse de la monazite. — M. FLOYD J. METZGER (*Journ. of the american chemical Soc.*, 1902, p. 901). — L'auteur a appliqué à l'analyse de la monazite la méthode de séparation du thorium qu'il a précédemment décrite (1). Il a comparé 4 méthodes d'analyse, dont voici la description :

1^o *Méthode à l'oxalate d'ammoniaque.* — On prend 1 gr. du sable, pulvérisé le plus finement possible, qu'on place dans une capsule de platine ; on traite par 15 ou 20 cc. de SO^4H^2 concentré, puis on évapore jusqu'à l'élimination complète des vapeurs acides. On ajoute de nouveau SO^4H^2 ; on chauffe et l'on répète cette opération jusqu'à ce que la transformation des phosphates en sulfates soit complète.

Le résidu de l'attaque est projeté par petites quantités dans 700 cc. environ d'eau distillée à 0 degré, en agitant constamment (la température de l'eau ne doit pas s'élever au-dessus de 2 degrés). On laisse en contact pendant plusieurs heures, en agitant fréquemment ; on filtre et on lave le résidu resté sur le filtre. Le filtratum est neutralisé avec de l'ammoniaque au 1/30 et l'on ajoute 50 cc. d'une solution saturée à froid d'acide oxalique ; on agite, puis on laisse en repos. Lorsque le précipité blanc et lourd est complètement déposé, on filtre la liqueur, et le précipité, après lavage, est placé dans une fiole

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 67.

de 400 cc. et traité par 50 cc. environ d'une solution froide et saturée d'oxalate d'ammoniaque ; on chauffe au bain-marie, en couvrant le vase, et on laisse ainsi en digestion pendant 1/2 heure, en agitant de temps en temps. On dilue ensuite à 300 cc. et l'on abandonne au repos pendant une nuit. On filtre au bout de ce temps (filtratum A), puis on lave le résidu restant sur le filtre. Ce résidu est repris par une autre portion d'oxalate d'ammoniaque et traité comme précédemment ; on obtient ainsi un second filtratum B.

Les filtrats A et B sont réunis et précipités par un fort excès d'ammoniaque ; on chauffe à l'ébullition ; on filtre et l'hydrate d'oxyde de thorium est dissous sur le filtre dans AzO^3H étendu et chaud ; on évapore à siccité ; le résidu est repris par l'eau et précipité par l'acide oxalique. Ce précipité d'oxalate de thorium, qui contient quelques impuretés, est traité par l'oxalate d'ammoniaque, comme il a été dit plus haut, puis précipité par l'ammoniaque, converti en oxalate, calciné et pesé sous forme d'oxyde de thorium ThO^2 .

2^e Méthode à l'hyposulfite. — Le minerai est traité par SO^4H^2 et par l'acide oxalique comme ci-dessus. Le précipité des oxalates est lavé dans une fiole et traité par une solution concentrée de potasse caustique (environ 25 cc.) ; on chauffe à l'ébullition, pour convertir les oxalates en hydroxydes (qui sont ensuite solubles dans les acides) ; on dilue, puis on filtre ; on lave soigneusement, puis on dissout le précipité sur son filtre avec HCl étendu de son volume d'eau et chaud ; on évapore à siccité, pour enlever l'excès d'acide ; on reprend le résidu par 75 ou 100 cc. d'eau et 15 cc. d'une solution saturée d'hyposulfite de soude, puis on porte à l'ébullition. (Ce précipité contient presque tout le thorium, avec une trace d'impuretés et beaucoup de soufre). On filtre (précipité A) et le filtre est mis à part pour une filtration subséquente. Le filtratum est précipité par un excès d'ammoniaque ; on filtre ; on lave le précipité ; on le dissout dans HCl ; on évapore à siccité ; on reprend par l'eau et l'on reprécipite par l'hyposulfite, comme plus haut. Le précipité obtenu dans cette seconde opération est filtré sur le filtre contenant le précipité A. Cette précipitation par l'hyposulfite est répétée dans le filtratum aussi longtemps qu'on obtient un précipité ; en principe, au bout de trois traitements successifs, le thorium est entièrement précipité.

Les précipités obtenus successivement et réunis sur le même filtre sont lavés, séchés, puis calcinés. Le résidu obtenu est traité à plusieurs reprises par le bisulfate de potasse fondu ; on reprend par l'eau, puis on précipite par l'acide oxalique. Les oxalates sont convertis en hydroxydes comme plus haut, puis dissous dans HCl , évaporés à siccité, repris par l'eau et reprécipités par l'hyposulfite de soude ; on filtre ; on lave ; on sèche

et l'on calcine. Le résidu obtenu est encore fondu avec le bisulfate de potasse, redissous dans l'eau avec quelques gouttes d'HCl, et la solution est reprécipitée par l'acide oxalique; l'oxalate obtenu est filtré, lavé, calciné et pesé.

Il est nécessaire de fondre la thorine plusieurs fois avec le bisulfate pour être sûr de la mettre entièrement en solution.

3^e Méthode combinée. — Les deux méthodes qui viennent d'être décrites sont très longues, et, en les combinant, on peut abréger le temps nécessaire à l'analyse. On opère de la manière suivante :

On attaque le minerai de la manière indiquée, et l'on précipite les terres rares à l'état d'oxalates; on filtre et on lave les oxalates dans un bécher; on ajoute 20 à 25 cc. d'une solution concentrée de potasse caustique, et l'on porte à l'ébullition; on dilue; on filtre et on lave. Le précipité d'hydroxydes est dissous dans HCl étendu de son volume d'eau et chaud; on évapore la solution à siccité au bain-marie; on reprend par l'eau et l'on ajoute 25 à 30 cc. d'une solution saturée d'hyposulfite de sodium; on porte à l'ébullition; on filtre; on lave (précipité A) et l'on conserve le filtre pour une filtration subséquente. Le filtratum est précipité avec un excès d'ammoniaque; on filtre; on lave; on dissout le précipité placé sur le filtre avec HCl dilué et chaud, et l'on évapore à siccité; on reprend par l'eau et l'on reprécipite comme plus haut avec l'hyposulfite. On recueille le précipité sur le filtre contenant le précipité A; on lave et l'on traite le précipité, placé dans une fiole, par 20 à 25 cc. d'une solution concentrée de potasse caustique; on porte à l'ébullition; on dilue; on filtre et on lave; on dissout le précipité placé sur le filtre avec AzO^3H dilué, et l'on évapore à siccité; on redissout dans l'eau, puis on précipite par l'acide oxalique; on filtre; on lave, et, dans une fiole, on traite le précipité par une solution saturée à froid d'oxalate d'ammoniaque (environ 100 cc.). On laisse en digestion sur le bain-marie pendant une heure ou une 1/2 heure; on dilue à 300 cc. et on laisse en repos pendant une nuit. Le résidu insoluble de cérium, lanthane et didyme est si peu important qu'il est inutile de le traiter à nouveau. On filtre et le thorium est précipité dans la liqueur par un grand excès d'ammoniaque. On filtre; on dissout le précipité dans AzO^3H dilué; on évapore à siccité; on reprend par l'eau et l'on précipite le thorium par l'acide oxalique; on filtre; on lave; on calcine et l'on pèse.

Cette méthode donne des résultats très satisfaisants et fournit de l'oxyde de thorium parfaitement blanc.

4^e Méthode à l'acide fumarique — Les trois méthodes précédentes sont très longues, et les précipitations doivent être répétées plusieurs fois pour obtenir une séparation complète. Le minimum du temps exigé pour un essai semblable est de 5 à 6 jours.

La méthode à l'acide fumarique est beaucoup plus expéditive

et ne demande qu'un jour environ après la décomposition du minerai, et les résultats en sont très exacts.

On décompose 1 gr. du minerai comme il a été dit plus haut, et l'on précipite les terres rares à l'état d'oxalates ; on lave ceux ci dans une fiole, et on leur ajoute 20 à 23 cc. d'une solution concentrée de potasse caustique ; on chauffe à l'ébullition ; on dilue ; on filtre et on lave ; on redissout les oxydes précipités dans AzO^3H étendu de son volume d'eau ; on évapore à siccité au bain-marie ; on reprend par 50 cc. d'eau ; on ajoute de l'alcool en proportion suffisante pour faire une solution alcoolique à 40° ; on dilue avec de l'alcool au même titre à environ 200 cc. ; on ajoute ensuite 20 à 25 cc d'acide fumarique à 1 p. 100, et l'on chauffe à l'ébullition. On filtre, pendant que la solution est encore chaude, sur un entonnoir à longue tige ou par succion, et on lave plusieurs fois avec de l'alcool à 40° ; on transvase le précipité et son filtre dans le vase où s'est faite la précipitation, et l'on dissout le précipité dans HCl dilué de son volume d'eau ; on porte à l'ébullition ; on dilue un peu et l'on filtre ; on lave le filtre plusieurs fois ; on évapore à siccité au bain-marie, en agitant de temps en temps, et on lave avec quelques gouttes d'eau pour prévenir l'adhérence de quelques particules du précipité sur les parois de la capsule ; on ajoute environ 50 cc. d'eau, en laissant la capsule sur le bain marie, et agitant le résidu avec une baguette de verre recouverte d'un caoutchouc ; on ajoute ensuite de l'alcool et encore de l'eau pour faire une solution alcoolique à 40° (dilution 150 cc.), et l'on ajoute 10 cc. d'acide fumarique ; on porte à l'ébullition ; on filtre sur un entonnoir à longue tige ; on lave avec de l'alcool à 40° ; on sèche, puis on calcine le bioxyde de thorium dans un creuset de platine ; enfin, on pèse.

Voici un tableau qui donne les teneurs en thorium obtenues en opérant sur les trois sables monazités mentionnés et en employant les quatre méthodes décrites ci-dessus :

MÉTHODES							
à l'acide fumarique		à l'oxalate		à l'hyposulfite		combinée	
—		—		—		—	
Sable du Brésil (a)	2.41 p. 100	2.77 p. 100	2.11 p. 100	2.48 p. 100			
	2.55 —	2.03 —	— —	— —			
Sable de la Caroline du Nord ...	3.95 —	— —	— —	4.03 —			
	4.02 —	— —	— —	3.76 —			
	3.92 —	— —	— —	— —			
Sable du Brésil (b)	2.51 —	— —	— —	2.42 —			
	2.47 —	— —	— —	2.56 —			
H. C.							

Séparation du nickel et du cobalt. — M. R.-L. TAYLOR (*Chemical News*, 1902, p. 269). — La méthode de Rose, qu'on emploie fréquemment pour effectuer la séparation du nickel et

du cobalt, consiste à précipiter ce dernier à l'état de sesquioxyde, dans des solutions diluées et contenant HCl libre, par l'action du brome ou du chlore et du carbonate de chaux, de baryte ou de strontiane ; le nickel, reste en solution.

L'auteur a observé que, si l'on emploie des solutions neutres, au lieu de solutions acides, non-seulement la méthode est plus exacte, mais encore le cobalt se précipite en quelques minutes. Cela résulterait, suivant l'auteur, de ce que HCl libre produit une quantité considérable d'acide carbonique libre, qui retarde la précipitation du cobalt. Il recommande le mode opératoire suivant : on ajoute, à la solution froide et neutre des deux sels à l'état de chlorure, une pâte de carbonate de baryte précipité et d'eau, puis de l'eau de brome ; on laisse au repos pendant dix minutes, puis on filtre le précipité.

Lorsque la solution des chlorures de cobalt et de nickel contient de l'acide libre, celui-ci doit être éliminé par évaporation. On peut aussi neutraliser avec un alcali caustique, ou ajouter un excès de carbonate de baryte et faire bouillir pour expulser l'acide carbonique libre, laisser refroidir et ajouter l'eau de brome.

H. C.

Dosage de l'eau dans l'hypochlorite de chaux. — MM. JAMES et RITCHIEY (*Journ. of. americ. chem. Soc.*, 1902, p. 469). — La proportion d'eau dans l'hypochlorite de chaux est déterminée en chauffant 1 gr. de celui-ci avec 5 gr. d'oxyde de cuivre dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de porcelaine. L'eau dégagée est absorbée dans SO^{H^2} contenu dans un tube qu'on pèse ensuite. Entre la nacelle et le tube à absorption sulfurique, on dispose des fragments de feuilles d'argent et d'argent en éponge, destinés à absorber le chlore qui se dégage de la nacelle. Le tube est chauffé avec précaution, et la portion où se trouve placée la nacelle est finalement portée à une température aussi élevée que possible, qui est maintenue pendant une heure et demie. Un courant d'air sec traverse le tube pendant le chauffage. La réaction qui s'opère dans la nacelle est la suivante :



H. C.

Un réactif de l'arsenic. — M. de JONG (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1902, 41, p. 596). — L'auteur a observé que le chlorure d'étain est soluble dans l'éther. Cette propriété permet de remplacer le réactif de Bettendorf par une solution éthérique de bichlorure d'étain pour la recherche de l'arsenic dans différentes substances. Pour préparer le réactif, on prend 25 gr. de bichlorure d'étain, 100 cc. d'éther et 20 cc. d'HCl ; on décante le liquide

clair ; pour l'essai, on ajoute, à 5 cc. de la solution dans laquelle on recherche l'arsenic, un volume égal de réactif, et l'on chauffe pendant une minute à 40 degrés. La présence d'une quantité d'arsenic égale à 0 milligr. 02 est décelée avec certitude par un anneau brun-rouge au niveau de séparation des couches.

Dans cette réaction, la présence de SO^4H^2 n'a pas d'inconvénient ; on sait, en effet, que, dans la réaction de Bettendorf pour l'essai des sels de bismuth, il ne gêne nullement.

C. F.

Action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions aqueuses d'acide arsénieux. — MM F. W. KUSTER ET GEORG DAHMER (*Zeits f. anorganische Chemie*, 1902, 33, p. 105). Les auteurs ont cherché à répondre expérimentalement à la question de savoir si une solution aqueuse d'acide arsénieux, saturée d'hydrogène sulfuré, renferme déjà du trisulfure d'arsenic, ou si la coloration jaune qui se produit dépend seulement d'une très petite quantité de sulfure qui ne se précipite pas tout de suite à cause de la faible concentration de la liqueur. Les essais des auteurs ont montré que la formation du trisulfure est complète et quantitative. Il est très intéressant de voir un corps aussi insoluble que le sulfure d'arsenic retenu en solution à l'état colloïdal (jusqu'à 2 gr. 30 p. 100) pendant longtemps dans certaines conditions

C. F.

Dosage du platine, de l'or et de l'argent dans les alliages. — M. PERCY A. E. RICHARDS (*The Analyst.*, 1902, p. 265). — L'auteur a essayé différentes méthodes analytiques pour la détermination des métaux précieux employés dans l'art dentaire, et il s'est arrêté aux procédés suivants :

Alliages contenant seulement du platine et de l'argent. — Une petite quantité de l'alliage (0 gr. 3 environ) est attaquée dans une fiole avec 10 cc. environ de SO^4H^2 pur et concentré ; on chauffe pendant 15 minutes sur un bec Bunsen ou jusqu'à ce que l'attaque ait cessé ; on laisse refroidir et l'on décante dans une fiole contenant de l'eau distillée ; le métal insoluble est traité à nouveau par 5 cc. de SO^4H^2 concentré, et l'on chauffe pendant 5 à 10 minutes, puis, après refroidissement, on décante dans la fiole contenant de l'eau distillée ; cette décantation s'opère très bien en raison de la grande densité du platine ; celui-ci est lavé, et les eaux de lavage sont réunies au liquide de la deuxième fiole.

Le platine est placé dans un creuset, séché, puis pesé.

Dans ces conditions, le platine ne contient que des traces insignifiantes d'argent.

L'argent peut être dosé dans la solution sulfurique soit par le

titrage volumétrique avec le sulfocyanure, soit par différence. On peut aussi le déterminer de la façon suivante : le liquide sulfurique contenant l'argent est rendu légèrement alcalin au moyen de l'ammoniaque ; on y ajoute un peu de solution de glucose, puis on chauffe ; l'argent se précipite ; on le filtre ; on le lave et on le pèse.

Alliages contenant de l'or, du platine et de l'argent. — On pèse de 0 gr. 3 à 0 gr. 6 de l'alliage et on l'attaque avec SO_4H^2 ; le platine et l'or restent insolubles ; on lave ceux-ci ; on sèche et l'on pèse.

Le mélange de ces deux métaux est traité par l'eau régale, et le platine est précipité à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniaque ; l'or reste dans le filtratum ; on le précipite à l'état métallique avec le sulfate ferreux.

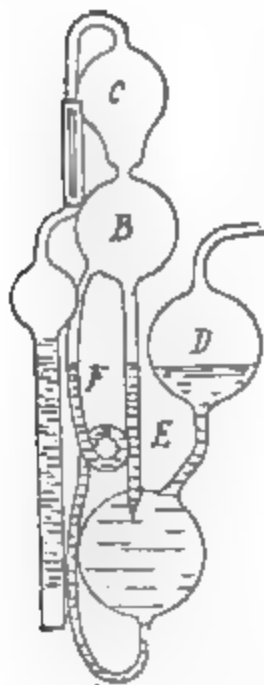
Alliages contenant de l'or, du platine, de l'argent et de l'étain. — L'attaque se fait comme il a été dit plus haut ; l'argent et l'étain entrent en solution, tandis que le platine et l'or restent insolubles. On traite ceux-ci par l'eau régale et on les sépare comme il a été déjà dit. L'argent est déterminé par titrage volumétrique et l'étain par différence.

H. C.

Nouvel appareil laveur à potasse. — M. TERVET

(*Chem. Zeit.* du 16 avril 1902, p. 337) — Le but de ce nouvel appareil est d'assurer un long contact des gaz avec la solution de potasse et d'empêcher la séparation du carbonate. La figure ci-contre permet de se rendre compte de son fonctionnement.

Le poids de l'appareil avec la solution de potasse est de 40 à 45 gr. (1).



Nouvelle réaction pour la recherche du cobalt en présence du nickel.

— M. C. REICHARD (*Zeits. für analytische Chemie*, 1903, p. 10). — Lorsqu'on traite une solution diluée de nitrate de cobalt par l'orthoarsénite de sodium, on forme un arsénite

basique d'oxydure de cobalt ($\text{Co}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}\text{As}^{\text{III}}$). Le sel de nickel préparé de la même façon a pour formule $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}\text{As}^{\text{III}}$. Ces deux composés se comportent différemment lorsqu'on les traite par le peroxyde de baryum. L'arsénite de nickel, fraîchement précipité, lavé et mis en suspension dans l'eau, puis additionné de peroxyde de baryum, ne se modifie pas par une agitation prolongée ni par le chauffage ; il se produit seulement

(1) Cet appareil est construit par la maison Max Kohler et Martini.

une faible coloration bleuâtre, qui provient, non pas de l'action du bioxyde, mais de celle de l'hydrate de baryte formé par l'action de la chaleur. Lorsqu'on traite de la même façon le sel de cobalt, l'arsénite, qui, fraîchement précipité, a une couleur améthyste clair, devient d'abord jaune cuir, et cela à la température ordinaire; le chauffage accélère et favorise la réaction, surtout lorsqu'il n'y a que de faibles quantités d'arsénite de cobalt en présence de beaucoup d'arsénite de nickel. La coloration jaune devient brune, puis noire peu de temps après. Pendant cette réaction, l'arsénite de cobalt serait décomposé en acide arsénieux et oxydule de cobalt (CoO); sous l'influence du peroxyde de baryum, l'oxydule passerait à l'état d'oxyde (Co^2O^3 ?); il se forme peut-être aussi de l'acide arsénique. La réaction ne se produit qu'avec l'oxydule de cobalt, et l'on peut la reproduire en opérant sur l'hydrate fraîchement précipité; dans ce cas, l'action de la chaleur favorise aussi l'action du peroxyde. Comme l'oxydule de nickel est soluble dans le cyanure de potassium et que l'oxyde de cobalt ne l'est pas, on peut espérer trouver dans cette voie un moyen de séparation quantitative. Les solutions bleues du nickel et du cobalt à l'état d'oxydules dans la lessive de soude et l'ammoniaque se comportent comme les hydrates d'oxydules. Au point de vue pratique, on peut avoir affaire à des combinaisons solubles ou insolubles. Les combinaisons solubles doivent toujours être traitées par les alcalis avant de faire la réaction avec le peroxyde de baryum, afin de les ramener à un état minimum d'oxydation. Dans le cas de combinaisons insolubles, on peut les traiter directement comme on l'a vu plus haut pour les essais avec les arsénites de nickel et de cobalt, ou bien on les transforme en combinaisons solubles, comme dans le cas du sulfure de cobalt. Pour ramener le métal à l'état d'oxydule, on peut se servir aussi de l'hydrate de baryte, et l'auteur recommande même de simplifier les opérations en préparant un mélange sec d'hydrate de baryte et de bioxyde dans les proportions moléculaires : $\text{Ba}(\text{OH})^2 + \text{BaO}^2$. On peut aussi employer le carbonate et le bicarbonate de soude.

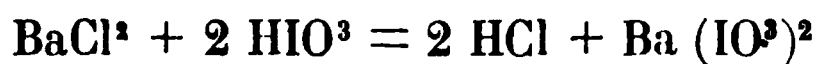
E. S.

Nouvelle méthode gravimétrique et gazométrique pour le dosage de l'acide phosphorique et de la magnésie par le procédé molybdique. — M. E. RIEGLER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1902, p. 675). — Une solution ammoniacale de phosphomolybdate d'ammonium, additionnée de chlorure de baryum, donne un précipité qui contient tout l'acide phosphorique et tout l'acide molybdique. Ce précipité est insoluble dans l'eau; il peut être lavé complètement et séché; il contient 1,75 p. 100 d'anhydride phosphorique (Ph^2O^5) et 45,5 p. 100 de baryum; sa formule empirique serait $\text{Ba}^{27}(\text{MoO}^4)^{24}\text{Ph}^2\text{O}^8 + 24\text{H}^2\text{O}$.

De petites quantités d'acide phosphorique donnant un précipité très important, on peut déterminer des poids très faibles de cet acide. On doit même régler la prise d'essai de manière à ne pas avoir plus de 0 gr. 04 à 0 gr. 05 d'acide phosphorique à précipiter. Pour former le phosphomolybdate d'ammonium, on prépare une solution molybdique en dissolvant 50 gr. de molybdate d'ammonium dans 200 cc. d'ammoniaque à 10 p. 100; cette liqueur est versée par portions dans 750 cc. d' AzO^3H ($D=1,2$)

Le liquide contenant l'acide phosphorique à doser et dont le volume est d'environ 40 à 50 cc., est additionné de 5 cc d' AzO^3H ($D=1,2$); on chauffe à l'ébullition; on retire du feu, et l'on ajoute 50 cc. de solution molybdique; on laisse reposer pendant 2 minutes; on bouche le flacon avec un bouchon de caoutchouc et on laisse reposer pendant 2 heures à la température ordinaire; on agite encore une fois dans l'intervalle. On filtre et on lave avec environ 50 cc. de solution de nitrate d'ammonium à 20 p. 100, afin de séparer l'excès de liqueur molybdique; le précipité est chassé du filtre dans une fiole de 100 cc.; les particules qui adhèrent encore sont dissoutes avec 5 cc. d'ammoniaque à 10 p. 100, et on lave le filtre avec environ 30 cc. d'eau. Le volume du liquide obtenu doit être d'environ 60 à 70 cc.; on y verse 20 à 25 cc d'une solution de chlorure de baryum à 10 p. 100; on mélange et on laisse reposer. Le précipité se dépose rapidement; on s'assure, sur quelques gouttes de filtratum et avec une solution de chromate de potassium, qu'il y a excès de chlorure de baryum; on filtre sur un filtre taré; on lave à l'eau; on sèche à 100 degrés et l'on pèse. Le poids du précipité, multiplié par 0,0175, donne l'acide phosphorique (Ph^2O^5).

Méthode gazométrique. — Cette méthode repose sur la précipitation complète d'une solution ammoniacale de phosphomolybdate d'ammonium par un excès d'une solution titrée de chlorure de baryum et sur la détermination volumétrique de l'excès d'après les réactions suivantes: quand on traite une solution de chlorure de baryum par l'acide iodique, il se forme HCl et un précipité d'iodate de baryum:



L'iodate de baryum, mis au contact d'une solution de sulfate d'hydrazine, dégage de l'azote:



On peut donc, d'après le volume de l'azote dégagé, calculer le chlorure de baryum. La solution de celui-ci est obtenue en dissolvant 46 gr. 4585 de sel pur cristallisé dans 1000 cc. d'eau. 1 cc. de cette solution correspond exactement à 1 milligr. de $\text{Ph}^2 \text{O}^5$; dans les conditions de l'expérience, 1 cc. d'azote, mesuré à 0 degré et à 760 millim. de pression, correspond à 0,0783 milligr. de $\text{Ph}^2 \text{O}^5$.

On fait la précipitation par la solution molybdique sur une prise d'essai ne contenant pas plus de 0 gr.020 à 0 gr 25 d'anhydride phosphorique et dans les mêmes conditions que pour la méthode gravimétrique ; on redissout de même, et l'on précipite avec la solution titrée de BaCl^2 . Il ne faut pas avoir plus de 5 cc. de solution barytique en excès, pour que le volume d'azote dégagé ne dépasse pas 100 cc. Le précipité phosphomolybdobarytique est filtré et lavé avec 30 cc. d'eau ; le filtratum et l'eau de lavage ne doivent pas faire plus de 100 cc. ; on y ajoute 10 cc. de solution d'acide iodique à 5 p. 100 ; on mélange et on laisse reposer pendant un quart d'heure. Le précipité d'iodate de baryum est filtré, lavé avec 40 cc. d'eau, et le filtre avec le précipité sont introduits dans le tube d'un flacon à réaction d'un azotomètre. Ce flacon contient, d'autre part, 40 cc. d'une solution de sulfate d'hydrazine à 2 p. 100, et il est placé dans un vase contenant de l'eau destinée à le refroidir. On provoque la réaction en agitant le flacon ; cette agitation est renouvelée plusieurs fois, et l'azote est mesuré dans un tube gradué avec les précautions ordinaires. Comme l'iodate de baryum n'est pas absolument insoluble dans l'eau, il faut tenir compte de cette cause d'erreur, en appliquant une correction qui est de 0 milligr.4 pour 150 cc. de filtratum et d'eau de lavage Si N est le nombre de cc. de liqueur de BaCl^2 employés pour la précipitation, V le volume d'azote mesuré à 0 degré et 760 millim., $\text{Ph}^2 \text{O}^5$, exprimé en milligr. = $N - (V \times 0,0783 + 0,4)$.

Les méthodes gravimétrique et gazométrique peuvent se contrôler mutuellement, puisqu'on peut prendre le poids du précipité barytique et vérifier ensuite cette détermination par le chlorure de baryum non précipité.

Dosage de la magnésie. — I. *Par pesée.* — On précipite la magnésie comme d'habitude à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ; celui-ci est redissous dans AzO^3H , et, sur la solution, on opère comme il a été dit pour l'acide phosphorique. Le poids du précipité phosphomolybdobarytique, multiplié par 0,0099, donne la magnésie.

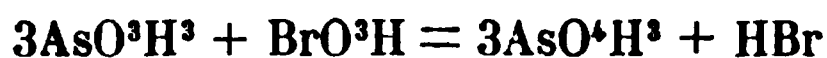
II. *Dosage gazométrique.* — Le dosage s'effectue comme pour l'acide phosphorique, en opérant sur le phosphomolybdate d'ammonium provenant du traitement du phosphate ammoniaco-magnésien. La solution de chlorure de baryum contient 81 gr.7284 de BaCl^2 , 2 aq. par litre ; 1 cc. de cette solution correspond exactement à 1 milligr. de MgO . 1 cc. d'azote, mesuré à 0 degré et 760 millim., correspond, dans les conditions de l'expérience, à 0 milligr. 0445 de MgO .

La correction à appliquer, pour la solubilité de l'iodate de baryum, est de 0 milligr.23. La formule précédente devient donc $\text{MgO} = N - (V \times 0,0445 + 0,23)$.

La prise d'essai pour le dosage volumétrique ne doit pas contenir plus de 0,020 de magnésie.

L'eau distillée, l'ammoniaque et la solution de chlorure de baryum employées pour ces dosages doivent être exemptes d'acide carbonique. E. S.

Dosage de l'acide bromique par action directe sur l'acide arsénieux. — MM. F. H. GOOCH et J.-C. BLAKE (*Amer. Journ. of Science*, 1902, p. 285). — Ce dosage a lieu selon l'équation :



réaction qui a déjà été appliquée par les mêmes auteurs au dosage de l'acide chlorique. Une quantité connue d'acide arsénieux est dissoute dans du bicarbonate de potassium, puis mélangée avec une quantité mesurée de la solution de bromate. On ajoute ensuite 10 cc. au plus de SO^4H^2 étendu de son volume d'eau, puis on fait bouillir pendant 15 à 30 minutes, ou bien l'on fait digérer au bain-marie pendant 1 h. 30 à 3 heures. On alcalinise par le carbonate de potassium et l'on titre l'acide arsénieux restant, à l'aide de l'iode, en présence de l'amidon. P. T.

Dosage de l'acide tartrique dans les produits tartriques commerciaux au moyen de la polarimétrie. — MM. Ed. B. KENRICK et F. B. KENRICK (*Journ. of american chem. Soc.*, d'après *Revue de chimie industrielle*). — Les auteurs ont étudié le dosage optique de l'acide tartrique. Ils ont adopté un mode opératoire différent, suivant la nature des substances à analyser ; celles-ci sont classées en trois groupes.

1^{er} GROUPE.

Le 1^{er} groupe est celui dans lequel la matière à analyser ne renferme ni substances optiquement actives, ni substances modifiant le pouvoir rotatoire, telles que l'alumine et le fer. Ce groupe comprend le sel de La Rochelle, le tartrate de potasse, la crème de tartre et quelques préparations pharmaceutiques effervescentes.

La méthode employée par les auteurs est basée sur ce fait que, en présence d'un excès d'ammoniaque, la rotation des solutions est proportionnelle à la quantité d'acide tartrique et indépendante des autres bases ou acides présents.

a) *Les tartrates présents sont entièrement solubles dans l'ammoniaque diluée.* — Une quantité pesée de substance, ne renfermant pas plus de 2 gr. d'acide tartrique, est placée dans un ballon jaugé de 50 cc., traitée par 3 ou 4 cc. d'eau, puis par une quantité d'ammoniaque ($D=0,924$) suffisante pour que, après saturation des acides libres, il y en ait un excès de 2 cc. environ ; on complète le volume de 50 cc. avec de l'eau ; on filtre, si cela est nécessaire, sur un filtre sec, et on lit la déviation dans un tube de 200 millimètres.

La quantité y d'acide tartrique en gr. dans la prise d'essai est donnée par la formule :

$$y = 0,00519 x$$

x étant la rotation exprimée en minutes.

b) *Le mélange renferme du tartrate de chaux insoluble.* — On traite 2 gr. de matière (ou une prise plus forte, mais ne contenant pas plus de 2 gr. d'acide tartrique), dans un petit bécher avec 30 cc. d'eau et 20 gouttes d'HCl concentré ; on chauffe doucement jusqu'à ce que les tartrates de potasse et de chaux soient dissous, et l'on ajoute dans le liquide chaud 4 cc. d'ammoniaque concentrée ou une quantité suffisante pour que le liquide dégage une odeur ammoniacale, puis environ 0 gr. 20 de phosphate de soude dissous dans très peu d'eau ; on transvase dans un ballon jaugé de 50 cc. ; on refroidit ; on complète le volume avec de l'eau ; on filtre sur un filtre sec et l'on fait l'examen polarimétrique au tube de 200 millimètres. L'acide tartrique total se calcule d'après la formule donnée précédemment.

La précipitation par le phosphate de soude n'est pas indispensable, mais si on la néglige, le tartrate de chaux a une grande tendance à cristalliser de la solution ammoniacale avant que l'examen polarimétrique soit pratiqué.

L'acide tartrique à l'état de tartrate de potasse soluble peut être déterminé directement en procédant comme dans le premier cas, le tartrate de chaux étant pratiquement insoluble dans l'ammoniaque à froid. L'acide tartrique combiné à la chaux peut ensuite être obtenu avec une exactitude suffisante dans la plupart des cas en faisant la différence entre l'acide total et l'acide à l'état de tartrate soluble. Si l'on veut obtenir des résultats plus exacts, on dissout dans HCl le résidu insoluble dans l'eau, et l'on traite comme ci-dessus par l'ammoniaque et le phosphate de soude.

2^e GROUPE.

Le 2^e groupe renferme les matières qui contiennent du sucre. On emploie, pour analyser ces matières, la même méthode que ci-dessus, mais en tenant compte de la présence du sucre, qui est optiquement actif. En solution ammoniacale, la rotation de l'acide tartrique et celle du sucre ne sont pas affectées l'une par l'autre ; par conséquent, la rotation de l'acide tartrique peut être obtenue en soustrayant de la rotation totale la part due au sucre. Ce sucre peut, d'un autre côté, être déterminé par la méthode de Clerget en prenant certaines précautions.

Le sulfate de magnésium, même en proportion considérable, n'a qu'un effet insignifiant sur la rotation du sucre ou de l'acide tartrique séparément, mais, fait remarquable, il diminue considérablement la rotation totale de ces deux substances lorsqu'elles sont réunies. Or, les mélanges qui renferment à la fois de l'acide

tartrique et du sucre sont généralement des *poudres effervescentes pharmaceutiques* pour la préparation extemporanée d'eaux gazeuses qui souvent aussi renferment de la magnésie. L'auteur distingue donc deux cas, suivant l'absence ou la présence de cette substance. D'autre part, en effectuant l'inversion du sucre de canne, on doit se rappeler que, pour qu'elle soit totale en dix minutes, sans altération accessoire des produits de l'hydrolyse, il faut une quantité d'HCl libre bien définie, et que, en présence de sels d'acides faibles, tels que tartrates ou citrates, c'est seulement la quantité d'HCl ajoutée en plus de celle nécessaire au déplacement de ces acides qui doit être considérée comme acidité libre capable d'effectuer l'inversion dans le temps prescrit. La difficulté de trouver le point précis où HCl existe à l'état libre dans la solution est résolue en employant le violet de méthyle comme indicateur. Cet indicateur, essayé avec l'acide citrique ou tartrique, s'est montré tout à fait inactif, tandis que HCl le modifie suffisamment pour qu'on puisse l'utiliser à ce but.

Il faut aussi noter que, dans quelques échantillons commerciaux, le sucre de canne est déjà partiellement inverti. Dans ce cas, le sucre réducteur doit être dosé par la liqueur de Fehling et sa rotation déduite de la rotation totale.

a). *Absence du magnésium*. — Une prise d'essai ne renfermant pas plus de 8 gr. d'acide tartrique, ni plus de 5 gr. de sucre, est dissoute dans l'eau froide. On fait un volume de 100 cc. (*Solution A*).

25 cc. sont introduits dans une fiole jaugée de 50 cc., avec quelques gouttes de solution de méthyl-orange. Si la solution est alcaline, on la neutralise approximativement avec HCl concentré, puis on ajoute 1 cc. d'ammoniaque concentrée ($D=0,924$); on complète le volume et l'on fait l'examen polarimétrique au tube de 200 millim.; soit a le pouvoir rotatoire observé.

25 autres cc. de solution A sont additionnés d'une petite quantité de violet de méthyle; puis on verse avec une burette HCl concentré jusqu'à ce que l'indicateur vire au vert pâle; on note la quantité d'acide employée.

A une troisième prise de 25 cc. de la solution A, introduite dans une fiole jaugée de 50 cc., sans violet de méthyle, qui gênerait l'observation polarimétrique, on ajoute la quantité d'HCl reconnue nécessaire pour la saturation dans l'expérience précédente, plus 2 cc. 5. On chauffe à 70 degrés pendant dix minutes, suivant le procédé ordinaire de Clerget; après refroidissement, on ajoute une petite quantité de méthyl-orange et suffisamment d'ammoniaque pour faire virer l'indicateur au jaune, plus un excès de 1 cc. environ; finalement, après avoir porté le volume à 50 cc., on fait l'examen polarimétrique au tube de 200 millim.; soit b le pouvoir rotatoire observé.

Le poids de sucre z contenu dans la prise d'échantillon est donné par la formule :

$$z = \frac{2(a - b) 1.254}{142 - 0,5 t}$$

t est la température ; a et b sont les deux pouvoirs rotatoires exprimés en minutes.

La rotation de z gr. de sucre est $79,7 z$, et la rotation x de l'acide tartrique est conséquemment :

$$x = 2a - 79,7 z$$

d'où l'on déduit l'acide tartrique y par la formule :

$$y = 4 \times 0,00519 x \text{ (Voyez groupe 1, cas a).}$$

b¹. *Présence du magnésium* — On prépare une solution d'une prise d'essai comme ci-dessus (*Solution A*).

10 cc. de cette solution, 25 cc. d'eau et 4 cc. d'ammoniaque concentrée sont mélangés dans un bécher. S'il se forme un précipité, on ajoute du chlorure d'ammonium en quantité suffisante pour en empêcher la formation ; on précipite le magnésium par le phosphate de soude ; comme il est bon de limiter au minimum le volume de la solution et d'éviter un excès de sels en solution, la quantité nécessaire de phosphate de soude (environ 8 gr. pour chaque 5 gr. de sulfate de magnésie) doit être dissoute dans la plus petite quantité d'eau chaude possible, soit 10 cc. pour 8 gr. de phosphate, et la solution encore chaude est ajoutée graduellement ; on filtre à la trompe et on lave avec une petite quantité d'eau, en ayant soin de ne pas dépasser le volume total de 100 cc.

Le filtratum est complété à 100 cc. (*Solution B*). Une partie est examinée au polarimètre ; soit c le pouvoir rotatoire.

25 cc. de la solution B sont titrés avec HCl et le violet de méthyle ; 25 autres cc., invertis comme il a été dit ci-dessus, sont complétés à 50 cc. et examinés au polarimètre ; soit d le pouvoir rotatoire.

Le poids du sucre z dans la prise d'essai est

$$z = \frac{10(c - 2d) 1.254}{142 - 0,5 t}$$

La rotation de l'acide tartrique est :

$$x = 10c - 79,7 z$$

et le poids de l'acide tartrique dans la prise d'essai est

$$y = 4 \times 0,00519 x$$

Ces indications sont naturellement sujettes à de légères modifications dépendant de la quantité relative de magnésie en présence. On peut admettre cependant que la quantité d'ammoniaque libre dans la solution non invertie n'a pas beaucoup

d'importance, mais que, dans la solution invertie, l'excès ne doit pas dépasser 1 cc.

C'est pour éviter un trop volumineux précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, difficile à laver, qu'on ne prend, dans cet essai, que 10 cc. de la solution A.

3^e GROUPE.

Le 3^e groupe comprend les mélanges contenant des corps modifiant le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique ou ayant eux-mêmes un pouvoir rotatoire, tels que le fer, l'alumine, l'amidon inverti, qui modifient le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique.

Les auteurs ont constaté que le molybdate d'ammoniaque annule l'action perturbatrice des substances précitées ; mais il faut opérer en solution neutre et en l'absence de phosphates. Il devient donc nécessaire, tout d'abord, d'éliminer l'acide phosphorique, s'il y en a, et d'amener ensuite la solution à un état de neutralité bien défini.

On prépare les solutions suivantes :

Solution de molybdate d'ammoniaque : 40 gr. de molybdate dans 250 cc. d'eau.

Solution d'acide citrique : 50 gr. dans 500 cc. d'eau.

Solution de sulfate de magnésie : 60 gr. de sel cristallisé dans 500 cc. d'eau.

Solution d'ammoniaque : 165 cc. d'ammoniaque ($D = 0.924$) dans 500 cc. d'eau.

Solution d'acide chlorhydrique : 60 cc. d'HCl concentré dans 500 cc. d'eau.

Une prise d'essai ne renfermant pas plus de 0 gr. 20 d'acide tartrique, pas plus de 0 gr. 30 d'alun et pas plus de 0 gr. 30 de phosphate acide de chaux est prélevée dans un ballon sec ; on ajoute 10 cc. de la solution d'acide citrique et 10 cc. de celle de molybdate d'ammoniaque ; au bout de 10 à 15 minutes, pendant lesquelles on a agité de temps en temps, on ajoute 5 cc. de solution de sulfate de magnésie et 10 cc. de solution d'ammoniaque, et l'on agite ; toutes ces solutions ont été mesurées exactement ; le volume total est donc de 35 cc. Si la substance initiale était un liquide, on remplacerait l'ammoniaque diluée par une solution concentrée, de manière que le volume total ne dépasse pas 35 cc. ; après quelque temps (une heure au maximum), on filtre sur un filtre sec ; à 20 cc. du filtratum, introduits dans un ballon jaugé de 50 cc, on ajoute quelques gouttes de méthylorange et HCl au moyen d'une burette jusqu'à teinte rose. On ajoute ensuite à nouveau 10 cc. de solution de molybdate et de l'eau pour compléter le volume de 50 cc. ; après filtration, si cela est nécessaire, on fait l'examen polarimétrique au tube de 200 millimètres.

La quantité d'acide tartrique en gr. dans la prise d'essai est

donnée par la formule suivante, dans laquelle x est la rotation en minutes :

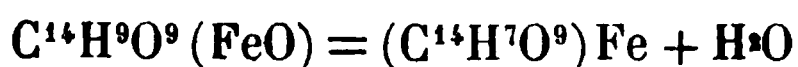
$$y = 0,00124 x$$

L'acide citrique qu'on emploie dans ce dosage est destiné à retenir, dans les conditions de l'expérience, l'alumine en solution ammoniacale ; sans lui, les liqueurs filtreraient très difficilement ; le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est donc pur et exempt d'alumine ; on peut l'incinérer et le peser comme tel pour le dosage de l'acide phosphorique.

La précipitation de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque n'est pas praticable, parce que, dans les conditions d'acidité de la liqueur où elle serait possible, l'acide molybdique libre oxyderait rapidement l'acide tartrique, en donnant des produits de réduction de couleur bleue.

Dosage du tannin au moyen de sels ferriques. — M. le D RUOSS. (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1902, p. 717). — Il a été fait de nombreux essais pour déterminer le tannin par précipitation à l'état de composé ferrique, mais on n'est pas encore parvenu à des résultats satisfaisants, parce que le précipité est soluble dans un excès de réactif et n'a pas toujours la même composition ; il contient plus ou moins de fer, et il est souvent souillé par de l'hydroxyde de fer ; ce dernier provient de la décomposition spontanée qu'éprouve le réactif précipitant, par un repos prolongé au contact de l'air.

L'auteur a repris la question, en partant d'un réactif ferrique qui n'éprouve pas de décomposition spontanée, même par l'ébullition ; ce réactif est constitué par une solution de sulfate ferrique, à laquelle on ajoute du tartrate de sodium et de l'acide acétique. Le précipité obtenu dans ces conditions présente une composition constante ; il est insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique chaud. Il contient 15 pour 100 de fer et sa formule serait :



Pour sa formation, l'hydrogène du groupe carboxyle serait remplacé par le groupe monovalent FeO.

Les solutions nécessaires pour la précipitation du tannin sont les suivantes :

1° La solution tannique à analyser (on en prend 50 cc.).

2° Solution de carbonate de soude cristallisé contenant 71 gr. 36 par litre.

3° Solution ferrique ; 50 gr. de sulfate ferrique, ou des quantités correspondantes d'alun de fer ou de chlorure ferrique, sont dissous et amenés à 1 litre ; on conserve ces solutions à l'abri de la lumière.

4° Solution acétique de tartrate de sodium : dans 1 litre d'aci-

de acétique à 6° (contenant 60 gr. d'acide acétique par litre), on dissout à froid 5 gr. de tartrate de soude.

Il faut que la solution ferrique soit au moins équivalente à la solution de carbonate de soude ; 10 cc. de solution ferrique, additionnés de 10 cc. de solution sodique, portés à l'ébullition et filtrés, doivent donner une coloration orangé ou rose au méthylorange.

On essaye encore les solutions en faisant un mélange de 50 cc. d'eau, 10 cc. de solution de carbonate sodique et 10 cc. de solution ferrique ; on agite, puis on ajoute aussitôt 25 cc. de solution acétique de tartrate de soude, qui doivent donner une solution limpide ne précipitant pas, même après 5 minutes d'ébullition vive.

La solution tannique peut être neutre ou faiblement acide et même faiblement alcaline. Elle doit être diluée pour que la quantité de fer obtenue par calcination ne dépasse pas 50 milligr., ce qui correspond à 0,4 pour 100 de tannin.

Les 50 cc. de solution tannique sont versés dans une fiole de 250 cc. ; on y ajoute 10 cc. de solution de carbonate sodique, puis 10 cc. de solution ferrique et aussitôt après 25 cc. de la solution acétique de tartrate de soude, et l'on agite vigoureusement. On porte à l'ébullition. Après une minute d'ébullition vive, on filtre ; on lave le résidu à l'eau chaude, jusqu'à ce que le filtratum ne contienne plus de fer, ce dont on s'assure avec le sulfocyanure de potassium et HCl. Après dessiccation, le résidu est calciné et pesé ; son poids, multiplié par $\frac{321.22 \times 0,7001}{56} = 4.024$ donne la teneur en tannin des 50 cc. de la prise d'essai.

Si l'on voulait comparer avec la détermination du tannin au moyen de l'absorption par la peau, il faudrait prendre un facteur supérieur à 4.024.

Le gallate de fer est facilement et entièrement soluble dans l'acétique normal, en donnant une solution noire bleue ; il est également soluble dans les alcalis, avec lesquels il donne une solution rouge noire ; il en résulte que le tannate ferrique obtenu par le procédé indiqué ci-dessus est exempt d'acide gallique et que la présence de cet acide serait décelée par la coloration du filtratum, qui, dans ce cas, serait noir.

L'auteur indique ensuite deux modes d'opérations pour effectuer la recherche du tannin.

I. — On prépare les 3 solutions suivantes :

Solution ferrique, contenant 20 gr. de sulfate ferrique par litre.

Solution sodique, contenant 28 gr. de carbonate de soude cristallisé par litre.

Acide acétique (D=1,04), contenant 5 gr. de tartrate de sodium par litre.

A 10 cc. de solution tannique très diluée, on ajoute goutte à goutte de la solution ferrique, jusqu'à ce que la coloration noire ne s'accroisse plus sensiblement, puis, autant de solution de

carbonate sodique et le double de solution acétique. Après agitation et repos, il se sépare un précipité noir; on peut chauffer à l'ébullition pendant 10 minutes, sans que le précipité disparaisse.

La réaction permet de déceler 0,001 pour 100 de tannin.

Il est indifférent que la solution essayée soit faiblement acide ou neutre, car on peut ajouter la solution de carbonate sodique avant la solution ferrique.

II. — Le second mode opératoire proposé par l'auteur est basé sur ce fait qu'une solution de gélatine précipite le tannate de fer en solution. On emploie une solution de gélatine miscible à l'eau à la température ordinaire, préparée en dissolvant cette substance dans l'acide acétique cristallisable.

On prépare 2 solutions; la première, en dissolvant dans un litre d'eau 10 gr. de sulfate ferrique, 15 gr. d'acétate de sodium et 1 gr. 7 de tartrate de sodium.

La deuxième solution s'obtient en faisant dissoudre 1 gr. 25 de gélatine dans 125 cc. d'eau chaude et ajoutant 875 cc. d'acide acétique ($D = 1,064$).

A 10 cc. de la solution tannique, on ajoute goutte à goutte la solution ferrique, jusqu'à cessation de l'accentuation de la coloration noire, puis autant de solution de gélatine, et l'on agite; au bout de quelques instants, le tannin se précipite sous forme de flocons noirs bleus.

L'auteur indique encore une autre réaction, basée sur l'oxydation du tannin et pour laquelle on n'emploie qu'une solution de 20 gr. de sulfate ferrique par litre. A 10 cc. de solution tannique diluée, on ajoute 1 goutte de solution ferrique; l'acide gallique donne une coloration noire qui passe aussitôt au jaune, tandis qu'avec le tannin la coloration noire persiste. Si, au lieu de sulfate, on prend l'acétate ferrique, la coloration persiste aussi avec l'acide gallique.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Les mûts et les vins en distillerie, par L. LEVY, professeur de distillerie à l'Ecole nationale des industries agricoles de Douai: 1 vol. de 653 pages, avec 160 figures (C. Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris). Prix du vol. cartonné à l'anglaise: 14 fr. — M. L. Levy a déjà publié deux volumes très appréciés, se rapportant aux industries de la distillerie; ce sont la *Pratique du maltage* et *Microbes et distillerie*. L'auteur annonce, dans sa préface, que le volume actuel sera suivi d'un autre volume traitant de l'extraction de l'alcool et de ses applications, de sorte que l'ensemble des quatre volumes constituera un traité de distillerie complet.

On sait que tous les procédés que la distillerie met en œuvre aboutissent à l'obtention de liquides sucrés nommés moûts, qu'on fait fermenter pour les transformer en liquides alcooliques qui portent le nom générique de vins.

Dans l'ouvrage que nous analysons, l'auteur étudie les méthodes qui permettent d'obtenir ces moûts et ces vins. Il est divisé en deux parties : une partie traitant des généralités et une seconde partie traitant de la technique de la fabrication.

Dans la première partie, M. Lévy fait, d'abord, l'historique de la distillerie, puis il donne des renseignements statistiques et fiscaux sur la distillerie en France et à l'étranger. Il traite ensuite de l'alcoométrie, puis il étudie les principes immédiats qui interviennent en distillerie : hydrates de carbone, amides, amines, etc.; puis vient l'examen des enzymes, des peptones, des diastases diverses, des levures, des moisissures et des bactéries. Après avoir ainsi passé en revue les principes immédiats, M. Lévy fait l'étude des produits naturels d'où l'on tire l'alcool.

Toute cette première partie est pleine de documents scientifiques du plus haut intérêt pour le chimiste et l'industriel.

Vient ensuite la partie industrielle, comprenant la technique de la fabrication des vins et des moûts. L'auteur étudie successivement les moyens mis en œuvre pour préparer les moûts et les vins en partant des betteraves, des mélasses, des topinambours, des cannes à sucre, des vins, des cidres, des grains, etc. M. Lévy, qui connaît son sujet d'une manière approfondie et qui s'est copieusement documenté, décrit, dans tous leurs détails essentiels, les opérations industrielles qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats. Les figures schématiques que l'auteur fait figurer dans son texte apportent encore à la clarté de celui-ci.

L'ouvrage de M. Lévy est un de ceux que ne peuvent ignorer les chimistes appelés à s'occuper de distillerie ou des industries connexes.

X. R.

La fabrication du chocolat, par le Dr PAUL ZIPPERER. — 1 vol. de 314 pages (Krayn, libraire-éditeur à Berlin, et Béranger, éditeur à Paris, 15, rue des Saint-Pères). — Prix du volume relié : 20 francs. Les études de M. Zipperer sur le cacao et ses préparations sont connues et appréciées. Cet auteur a publié, il y a environ 10 ans, la première édition du volume dont nous signalons aujourd'hui l'édition française, faite suivant la 2^e édition allemande.

Bien que la France soit un des pays dans lesquels la fabrication du chocolat ait pris le plus grand développement, nous n'avons pas, dans notre littérature scientifique, un ouvrage donnant, sur cette fabrication, des renseignements aussi complets que ceux que nous trouvons dans le présent volume.

L'auteur a traité son sujet d'une manière très complète. Les premiers chapitres sont consacrés à l'étude du cacao; pays de production, description botanique, sortes commerciales des fèves du cacao, etc.

Les chimistes trouveront, dans cette première partie, un chapitre très développé, où l'auteur a présenté d'une manière très complète nos connaissances actuelles sur la composition chimique des fèves de cacao et sur le dosage des divers éléments.

Dans la seconde partie du volume, l'auteur décrit la fabrication des préparations à base de cacao. Les industriels français pourront y puiser

d'utiles renseignements relatifs aux perfectionnements apportés dans la partie mécanique de cette fabrication.

Le chapitre relatif à la fabrication du cacao en poudre et du cacao dit soluble intéressera, non seulement les industriels, mais aussi les chimistes. Ceux-ci puiseront aussi de précieux renseignements dans le chapitre où l'auteur décrit l'examen chimique et microscopique des produits à base de cacao.

Viennent ensuite des chapitres traitant de la réglementation et de la législation relatives à ces produits à base de cacao, dans les différents pays.

Dans un chapitre final, l'auteur donne d'intéressantes indications sur la composition et la fabrication de quelques préparations commerciales à base de cacao.

En résumé, le volume de M. Zipperer donne, sur les produits à base de cacao, les documents les plus complets et les plus récents, et sa lecture s'impose aux industriels et aux chimistes qui s'occupent de ces industries.

A questao da salicylagem dos vinhos Portuguezes no Brazil em 1900-1901, par ORLANDO RANGEL, *Membro titular da Academia nacional de medicina do Rio de Janeiro*. — 1 brochure de 112 pages (Rio Janeiro, 1902) L'auteur a réuni dans cette brochure tous les documents relatifs à la question de l'acide salicylique dans les vins, question qui a fait l'objet des nombreux travaux que MM. Ferreira da Silva et Pellet ont fait connaître aux lecteurs des *Annales de chimie analytique*.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

5^e Congrès international de chimie appliquée de Berlin. — Le premier *Congrès international de chimie appliquée* a eu lieu à Bruxelles en 1894; la deuxième session a été tenue à Paris en 1896; la troisième, à Vienne, en 1898; la quatrième, à Paris, à l'occasion de l'Exposition universelle de 1900. Le cinquième Congrès se réunira à Berlin, cette année, du 2 au 8 juin.

Les personnes désireuses d'assister à ce Congrès devront adresser leur adhésion au Bureau du Congrès, 21, Marchstrasse, à Charlottenbourg, et l'adhésion devra être accompagnée du montant de la souscription, qui est de 20 marks (25 francs). On délivre des cartes de dames au prix de 15 marks.

Comme il doit y avoir un banquet, la somme adressée doit comprendre également le prix du banquet, qui est de 20 marks. Les dames seront admises au banquet, qui est fixé dès maintenant au 3 juin et qui aura lieu au restaurant du Jardin zoologique.

Le Congrès s'ouvrira le 2 juin par une soirée de bienvenue au Palais du Reichstag.

Le jeudi 4 juin, il y aura réception officielle des congressistes par la ville de Berlin, à l'Hôtel de Ville.

Le Congrès se tiendra au Palais du Reichstag ; la grande salle du Parlement allemand sera réservée aux séances plénières, et les sections tiendront leurs séances dans les salles des Commissions.

Le mercredi 3 juin, commenceront les réunions des sections. Le vendredi 5 juin, M. Moissan fera une conférence. Le dimanche 7 juin, aura lieu une excursion aux environs de Berlin. Le lundi 8 juin, les réunions des sections seront terminées à midi, et la troisième séance plénière aura lieu l'après-midi.

Les groupes de plus de 30 personnes voyageant ensemble obtiendront une réduction de 50 p. 100 sur le réseau des chemins de fer prussiens.

Des mesures seront prises pour assurer aux congressistes la possibilité de se loger ; ceux d'entre eux qui auront adhéré quinze jours au moins avant l'ouverture du Congrès recevront une liste des hôtels de la ville, avec les prix convenus avec ces établissements pour les chambres.

Le vendredi 5 juin, il y aura représentation de gala à l'Opéra royal, et, le 6 juin, visite de plusieurs grands établissements industriels.

Le Chancelier de l'empire allemand a envoyé aux gouvernements étrangers des invitations les priant de se faire représenter par un ou plusieurs délégués.

Le Congrès comprendra 11 sections. Les Comités d'organisation de ces sections ont déjà commencé leurs travaux, sous la direction de leur président.

Un certain nombre de questions, dont l'étude paraît désirable, feront l'objet de rapports qui seront lus et discutés dans les sections ; ces rapports seront imprimés et distribués d'avance aux congressistes, et les résolutions prises par les sections seront soumises à l'approbation des membres du Congrès en séance plénière.

Voici les titres des 11 sections : 1^o *Chimie analytique. Appareils et instruments* ; 2^o *Industrie chimique des produits inorganiques* ; 3^o *Métallurgie et mines. Explosifs* ; 4^o *Industrie chimique des produits organiques. Matières colorantes et leur emploi* ; 5^o *Sucrierie* ; 6^o *Fermentation et amidonnerie* ; 7^o *Chimie agricole* ; 8^o *Hygiène. Chimie médicale et pharmaceutique. Denrées alimentaires* ; 9^o *Photochimie* ; 10^o *Electrochimie et applications de la physique à la chimie* ; 11^o *Questions de droit relatives à l'industrie chimique.*

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3^e.

CHIMISTE des Universités et de laboratoires industriels demande emploi. Références sérieuses. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales D. L.

Le Gérant : C. CRINON.

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNÉOUD & C^{ie},

TRAVAUX ORIGINAUX

Application de la théorie des piles à la séparation quantitative des métaux ; séparation du zinc et du nickel,

Par M. A. HOLLARD.

Lorsqu'on plonge une lame d'un métal quelconque dans la solution saline d'un métal plus électro-négatif, ce dernier métal se précipite sur le premier. C'est là un procédé d'analyse et de séparation bien connu, mais rarement applicable en analyse quantitative. En effet, les dépôts obtenus sont généralement spongieux, très oxydables, difficiles à laver. Parfois, cependant, le dépôt est adhérent, mais alors il ne tarde pas à emprisonner complètement le métal précipitant ; celui-ci ne peut plus se dissoudre et la précipitation est arrêtée.

Nous évitons ces inconvénients et rendons le procédé quantitatif de la façon suivante. Supposons qu'il s'agisse, dans une solution contenant du nickel et du zinc, de précipiter le nickel seul par une lame de zinc. Nous prenons

un récipient, séparé en deux compartiments par une membrane *pp* (fig. 1) de parchemin végétal (papier sulfurisé). Nous versons, dans l'un de ces compartiments B, la solution contenant le nickel et le zinc, et, dans l'autre A, une solution saline qui n'a besoin que d'être conductrice du courant,

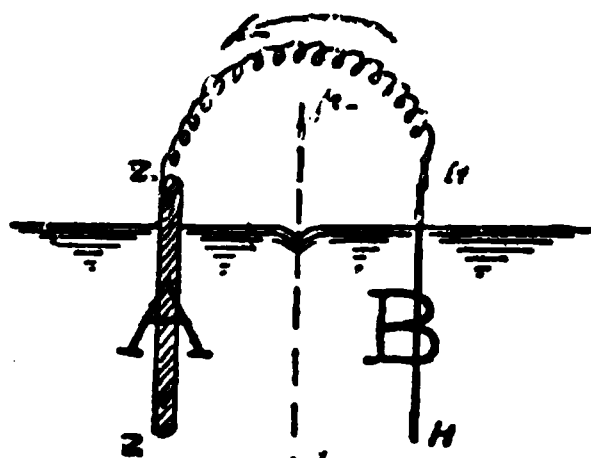


Fig. 1.

une solution de sulfate de magnésium, par exemple. La lame de zinc destinée à précipiter le nickel est plongée — non pas dans la solution B contenant le nickel — mais dans la solution de sulfate de magnésium. Dans la solution B, on introduit une lame de platine HH. Enfin, nous relions la lame de platine à la lame de zinc ZZ par un fil de cuivre extérieur. Nous avons ainsi constitué une pile à deux liquides, réversible, du type Daniel, dont le courant va du platine au zinc par le conducteur extérieur et du zinc au platine dans l'intérieur des liquides. Nous assistons ainsi à une véritable électrolyse du sel de nickel avec dépôt de nickel pur sur la lame de platine.

En pratique, nous procédons de la façon suivante :

Le nickel et le zinc, qui sont amenés à l'état de sulfates, en solution, sont contenus dans un verre de Bohême cylindrique (capacité 650 cc., diamètre 7 centim.). Leur solution doit contenir un excès de 20 cc. d'ammoniaque à 22°B et 100 gr. de sulfate d'ammoniaque sec ; elle doit occuper le volume de 250 cc. Cette solution est bonne conductrice du courant.

Nous y introduisons un cylindre en toile de platine légèrement évasé dans le haut (diamètres des bases : 43 mm. et 35 mm. ;



Fig. 2.

Pile à deux liquides.

génératrice : 65 mm.) (1). Un tube cylindrique en verre (diamètre intérieur : 55 mm.), fermé à sa base par une membrane de parchemin végétal *p*, est plongé à l'intérieur du verre de Bohême dans la solution de nickel et de zinc, jusqu'à ce que la membrane soit le plus près possible de l'électrode en toile de platine, sans cependant la toucher. Ce tube constitue le compartiment interne de l'appareil. On y verse, jusqu'à ce que le niveau atteigne dans ce tube la hauteur de 70 mm. environ, une solution de sulfate de magnésium à 250 gr par litre. C'est la concentration pour laquelle le sulfate de magnésium a son maximum de conductibilité électrique. Le choix du sulfate de magnésium, comme substance conductrice dans le compartiment interne, est dû à ce que ce sel est un

de ceux qui n'exercent aucune action chimique sur le zinc. Enfin, on plonge, dans cette solution de sulfate de magnésium, un disque de zinc amalgamé de 5 centim. de diamètre, soutenue en son centre par une tige de cuivre, isolée sur sa longueur par un tube de caoutchouc, et qui vient se relier, extérieurement au liquide, à la tige de l'électrode en platine.

Le disque de zinc est situé à 15 ou 20 mm. au-dessus du parchemin et est percé de quelques trous qui permettent la circulation du liquide situé dans le compartiment interne.

Pendant tout le temps de l'opération, le liquide du compartiment externe est chauffé presque à l'ébullition (à 95 degrés environ). Au bout de quelques heures, le nickel est complètement déposé sur l'électrode en une couche métallique très adhérente.

(1) C'est la cathode qui sert à toutes nos analyses électrolytiques ; elle est fabriquée chez Caplain, Saint-André.

L'électrode est alors retirée, lavée à grande eau, puis plongée pendant 10 minutes environ dans de l'eau distillée, qui parfait le lavage ; enfin, on la sèche et on la pèse.

Quels sont les avantages de cette méthode de séparation sur celles données par l'analyse électrolytique ? L'analyse électrolytique est, en principe, basée sur le fait que chaque métal se dépose à une tension déterminée qui lui est propre, si bien qu'en faisant croître successivement la tension aux bornes d'une cuve électrolytique contenant un mélange de métaux, on doit provoquer successivement le dépôt de chacun d'eux.

En réalité, il y a des cas où les tensions de polarisation des métaux sont trop rapprochées pour qu'on puisse séparer complètement l'un d'eux, sans en entraîner d'autres avec lui. C'est précisément le cas du nickel et du zinc, que nous n'avons jamais réussi à séparer complètement, si faibles qu'aient été les tensions employées, surtout lorsque ces métaux sont en proportions quelconques. Par exemple, en solution de sulfate ammoniacal, le nickel entraîne toujours du zinc ; en solution de cyanure de potassium, où l'ordre des tensions est inverse (parce qu'on a affaire à des sels complexes), le zinc entraîne toujours du nickel.

Au contraire, la présente méthode permet de séparer deux métaux qui ont des tensions très rapprochées ; il suffit de se servir, comme pôle négatif, d'un disque constitué par le métal qui a la tension la plus élevée (1) : l'autre métal précipitera seul.

Résultats expérimentaux :

(1) Quantités pesées..	{	Ni.. 0 gr. 2000	Ni déposé...	0 gr. 2026
		Zn.. 1		
(2) Quantités pesées..	{	Ni.. 0 2000	Ni déposé...	0 1995
		Zn.. 0,5		
(3) Quantités pesées..	{	Ni.. 0 2500	Ni déposé...	0 2499
		Zn.. 1		
(4) Quantités pesées..	{	Ni.. 0 2500	Ni déposé...	0 2525
		Zn.. 1		
(5) Quantités pesées..	{	Ni.. 0 5000	Ni déposé...	0 4989
		Zn.. 0 0000		
(6) Quantités pesées..	{	Ni.. 0 4500	Ni déposé...	0 4506
		Zn.. 1		
(7) Quantités pesées..	{	Ni.. 0 5000	Ni déposé..	0 5048
			(contenait un peu de zinc).	
		Zn.. 1		
(8) Quantités pesées..	{	Ni.. 0 0500	Ni déposé...	0 0524
		Zn.. 1		

(1) Nous rappelons que l'ordre des tensions est, pour les principaux

Les quantités de nickel et de zinc ont été, non pas pesées, mais mesurées avec des pipettes dans des solutions titrées.

On voit, par le tableau ci-dessus, que la méthode s'applique à des proportions quelconques de nickel et de zinc. D'autre part, le mélange de nickel et de zinc ne doit pas contenir plus de 1 gr. de zinc, ni plus de 0 gr. 45 de nickel, autrement on s'expose à déposer du zinc en même temps que le nickel ; l'essai (7) montre que, déjà avec 0 gr. 5 Ni et 1 gr. de zinc, il y a entraînement de zinc. Lorsqu'il n'y a pas de zinc en solution, on peut déposer à l'état pur au moins 0 gr. 5 de Ni (voir essai 5).

Ces limites imposées aux quantités de nickel et de zinc trouvent leur explication dans la théorie que nous allons donner de la méthode.

La théorie de la présente méthode de séparation n'est autre que la théorie des piles réversibles. La tension de dissolution P du métal précipitant (1) (ici le zinc) étant supérieure à la tension de dissolution P' du métal précipité (2) (ici le nickel), il s'établit, entre les deux métaux, une tension électrique positive donnée par la *formule de Nernst* :

$$(1) \quad e = \frac{K}{\nu} \log \frac{P}{C} - \frac{K}{\nu'} \log \frac{P'}{C'}$$

K est une constante pour une même température ; ν et ν' sont les valences du métal précipitant et du métal précipité, C et C' les concentrations de ces deux métaux (3).

On voit, d'après cette formule, que, lorsque la concentration C du zinc, dans le compartiment interne, augmentera (par suite du dépôt de nickel sur l'électrode en platine), e diminuera. Il ne faudra donc pas avoir trop de nickel à déposer. On en dépose cependant facilement 0 gr. 45. D'après la même formule, on voit que, si la concentration du nickel diminue, e tend vers zéro,

métaux, en commençant par les plus élevés : Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, As, Bi, Sb, Hg, Ag, Pd, Pt, Au. Cet ordre est le même que celui des tensions électriques.

(1) L'idée de *tension de dissolution* a été suggérée dans la théorie des ions par l'analogie qu'on a établie entre la tendance que possèdent les corps à passer à l'état d'ions et la tendance que possèdent les corps à passer à l'état de vapeur. De même que la mesure de la seconde a été appelée tension de vapeur, la mesure de la première a été appelée tension de dissolution.

(2) L'ordre des tensions de dissolution est le même que celui des tensions de polarisation, que nous avons donné dans la note 1 de la page précédente.

(3) Nous avons mis, dans la formule de Nernst, C et C' concentration des métaux au lieu de leurs pressions osmotiques p et p' , qui devraient y figurer, parce que C et C' sont proportionnels à p et p' , à cause de la dilution relativement grande des solutions auxquelles nous avons à faire.

ce qui signifie que le nickel ne peut pas se déposer complètement. C'est ce qui arriverait si nous avions à faire à du sulfate de nickel neutre, mais nous avons à faire à une solution qui contient un grand excès de sulfate d'ammoniaque et d'ammoniaque, c'est-à-dire à une solution contenant une forte concentration

d'ions $\overset{+}{\text{H}}$; ce qui fait que C' ne représente pas la concentration des ions nickel, mais une moyenne entre les concentrations des

$\overset{++}{\text{Ni}}$ et $\overset{+}{\text{H}}$. Cet hydrogène se dégage pendant tout le cours de l'électrolyse.

Lors donc qu'on voudra généraliser la méthode à d'autres séparations que celle de nickel et de zinc, il faudra avoir soin de mettre en solution un excès d'ammoniaque ou d'acide ou de tout autre

corps susceptible de former des ions $\overset{+}{\text{H}}$.

En réalité, le phénomène est compliqué par des actions secondaires, dont il faut toujours tenir compte lorsqu'on veut étendre la méthode à d'autres séparations que celle du nickel et du zinc :

1° Il ne faut pas que la concentration du sulfate de zinc qui accompagne le nickel dans la solution soit trop forte, car alors ce sel, d'une part, et, d'autre part, la solution étendue de sulfate de zinc qui s'est formé dans l'autre compartiment, par la dissolution du disque de zinc, peuvent constituer une *pile de concentration* :

[Zn | ZnSO₄ étendu || Pt | ZnSO₄ concentré, Zn et Pt représentant les pôles de la pile, c'est-à-dire, d'une part, le disque de zinc avec sa tige et, d'autre part, l'électrode de platine],

assez forte pour augmenter la tension électrique totale du système au point que du zinc puisse se précipiter avec du nickel : c'est ce que nous avons constaté quand la solution de nickel était accompagnée de 2 gr. et plus de zinc. C'est pourquoi nous avons recommandé plus haut de ne pas avoir plus de 1 gr. de zinc dans la solution de nickel.

2° Le sulfate de zinc formé dans la solution de sulfate de magnésium par la dissolution du zinc attaque le disque de zinc, surtout à chaud ; de là un *couple voltaïque* qui produit un nouveau surcroît de tension électrique, surcroît que nous avons atténué autant que possible en disposant le compartiment où se trouve le disque de zinc dans la partie la moins chaude de l'appareil. La concentration de ce sulfate de zinc augmente au fur et à mesure que le nickel se dépose, et cette augmentation accroît l'attaque du

disque de zinc et, par suite, la tension du couple voltaïque, ce qui finit par provoquer la précipitation du zinc avec le nickel. Heureusement, cette augmentation de concentration fait décroître en même temps la tension de la pile de concentration dont nous avons parlé en (1°), ainsi que (voir formule de Nernst, plus haut) la tension de la pile principale, si bien qu'on peut déposer jusqu'à 0 gr. 45 de nickel pur, même lorsque la solution de nickel est accompagnée de 1 gr. de zinc. Lorsque le nickel est seul, on peut en déposer encore davantage, car, dans ce cas, il n'y a pas de pile de concentration. Il résulte de ce qui précède que la quantité de nickel déposée à l'état pur peut être d'autant plus grande que le nickel est accompagné de moins de zinc (car alors l'effet de la pile de concentration est réduit d'autant) et inversement que la quantité de zinc qui accompagne le nickel peut être d'autant plus grande que le nickel est en plus petite quantité (car alors l'effet de la pile voltaïque est réduit d'autant). En ne dépassant jamais 0 gr. 45 de nickel et 1 gr. de zinc dans la solution, on est toujours certain d'avoir du nickel pur.

3° Enfin, il est un autre phénomène secondaire qui ne se produit pas avec le sulfate de nickel, mais qui peut se produire pour un certain nombre de sels; aussi convient-il de l'examiner pour que la discussion de la méthode soit complète. Nous voulons parler du transport de ces sels, au cours de l'électrolyse, de la cathode (ici l'électrode en platine) vers l'anode (ici le métal précipitant). C'est le phénomène de Hittorf. Il faudra donc chercher, à propos de chaque métal, s'il forme un sel non soumis au phénomène de Hittorf, et s'il est préférable d'opérer à une température plutôt qu'à une autre, car les pertes de concentration autour de la cathode (et autour de l'anode) varient avec la température. La méthode ne pourra donc pas s'appliquer à toute une catégorie de sels, ce qui nuit à sa généralité. *Il n'est pas question,*

en particulier, de l'appliquer au sulfate de cuivre, les ions ⁺⁺Cu passant très rapidement du côté de l'anode.

Sur une réaction de l'hydrastinine,

Par M. le professeur A. JORISSEN.

L'hydrastinine, parfois employée en thérapeutique, est, on le sait, un alcaloïde qu'on peut obtenir en oxydant l'hydrastine. Disons qu'au point de vue théorique, l'étude de l'hydrastinine présente un intérêt réel, car il est établi actuellement que ce composé est un produit voisin de la narcotine. Or, l'hydrastine,

au moyen de laquelle on le prépare, provient de l'*Hydrastis Canadensis*, végétal appartenant à la famille des Renonculacées ; on voit donc que, pour ce qui concerne les alcaloïdes, cette famille peut être rapprochée de celle des Papavéracées, la narcotine étant l'un des constituants de l'opium.

Quoi qu'il en soit, le chlorhydrate d'hydrastinine est décrit dans la dernière édition de la Pharmacopée allemande qui consacre à ce médicament un article assez important.

Rappelons que le sel en question se présente, tantôt sous l'aspect d'aiguilles, tantôt sous l'aspect d'une poudre blanc-jaunâtre, sans odeur, d'une saveur amère, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme, fondant vers 210 degrés, suivant la Pharmacopée allemande.

Au point de vue analytique, le chlorhydrate d'hydrastinine se caractérise surtout par la belle fluorescence bleue que présentent les solutions aqueuses diluées de ce sel.

En procédant à divers essais sur ce produit, j'ai eu l'occasion de constater qu'il est facile de le distinguer de presque tous les autres alcaloïdes au moyen du réactif de Nessler (solution alcaline d'iodure mercurico-potassique).

Il suffit, en effet, d'ajouter à une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydrastinine quelques gouttes de ce réactif, pour qu'il se forme un précipité qui noircit, pour ainsi dire, instantanément.

L'atropine, la cocaïne, l'aconitine, la strychnine, la brucine, l'hydrastine, la pilocarpine, la théobromine, la caféine, la quinine, la cinchonine, la spartéine, la nicotine, l'émétine, la narcotine, la narcéine, la papavérine ne réduisent pas ce réactif dans les conditions indiquées. Au contraire, la morphine et l'apomorphine, comme on devait s'y attendre, provoquent plus ou moins rapidement la séparation du mercure en présence du réactif.

Enfin, parmi les matières amères n'appartenant pas au groupe des alcaloïdes proprement dits, la picrotoxine, qui réduit à chaud la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale de nitrate argentique, se caractérise aussi par la propriété de réduire à froid le réactif de Nessler.

Détermination de l'indice d'iode des essences,

Par MM. SANGLÉ-FERRIÈRE et L. CUNIASSE.

Dans le but de généraliser le procédé de dosage des huiles essentielles que nous avons indiqué dans notre *Méthode d'ana-*

lyse des absinthes (1) et de l'appliquer à la détermination de la richesse aromatique des liqueurs à base d'essences, nous avons établi, d'une façon rigoureusement exacte, le chiffre d'absorption de l'iode pour un certain nombre d'essences dont la pureté et la provenance, tout en nous étant garanties, ont été au préalable vérifiées d'après les constantes physiques de ces essences : solubilité dans l'alcool, densité ou déviation polarimétrique.

Nous avons ensuite appliqué le mode opératoire antérieurement décrit et qui ne diffère que par de légères modifications de la méthode indiquée par Hübl pour la détermination de l'indice d'iode des corps gras.

L'essence, exactement pesée, est mise en solution dans l'alcool à 80°. On ajoute 15 à 25 cc. d'une liqueur alcoolique iodo-mercureuse contenant :

Iode pur.....	25 gr.
Bichlorure de mercure.....	30 gr.
Alcool pur à 80°.....	1 lit.

On laisse en contact pendant 3 heures exactement. On titre alors et l'on a soin de faire un titrage comparatif sur de l'alcool à 80° environ et dans des conditions identiques, au moyen de la solution normale décime d'hyposulfite de soude.

Dans ces conditions, nous avons obtenu une constance absolue dans les nombreuses déterminations que nous avons faites et dont les résultats sont exposés ci-dessous :

Iode absorbé en grammes par gramme d'essence.

Essence de térébenthine ancienne.....	3,2105
— térébenthine récente.....	3,1191
— néroli ancienne.....	2,8356
— — ancienne.....	2,9464
— — récente.....	3,0394
— coriandre de Russie 1901.....	2,5806
— — de Russie 1901, distillée à Paris.....	2,5958
— — du Tarn 1897.....	2,6416
— — récente.....	2,7184
— bergamote récente.....	2,9260
— lavande, fleurs, 1899.....	2,6619
— angélique, racine, 1902.....	1,8542
— angélique, racine, 1901.....	1,8842
— mélisse de France (citronnelle).....	1,8288
— santal ancienne.....	1,7373
— rose de Paris.....	1,6662
— menthe poivrée.....	0,5435
— menthe anglaise.....	0,5848
— orange de Portugal récente.....	3,3506
— — de Portugal vieille.....	3,4442
— — récente.....	3,4747

(1) Sanglé-Ferrière et L. Cuniasse, *Nouvelle méthode d'analyse des absinthes*, présentée à l'Académie de Médecine. Dunod, éditeur, 1902.

Essence de mandarine très vieille	2,9975
— — — vieille	3,1060
— — — récente	3,0175
— citron récente	3,0600
— — —	3,1293
— — —	3,3020
— bigarade récente	3,5179
— cédrat récente	3,1292
— reine des prés récente	2,3977
— cannelle de Ceylan vieille	2,2250
— — — récente	1,5748
— — de Chine récente	1,5748
— amande amère vieille sans HCy	0
— amande amère récente avec HCy	0
— carvi récente	2,4190
— fenouil 1901	1,4579
— — très vieille	1,2700
— — vieille	1,1633
— petite absinthe de Paris 1900	0,9347
— — — très vieille	0,8686
— — — vieille	0,9906
— — — vieille	0,9652
— marjolaine vieille	0,8331
— grande absinthe de Paris, plante sèche 1888	0,5080
— — — très vieille	0,5831
— — — (avant maturité)	0,7874
— — d'Algérie 1901	0,5784
— — d'Espagne 1898	0,4673
— — d'Espagne 1900	0,4572
— — du Midi 1897	0,8737
— — du Midi 1899	0,9855
— tanaïs de Paris 1891	0,1066
— — 1900	0,1117
— sariette vieille	2,0218
— girofle 1901	2,6314
— thym récente	2,4282
— badiane du Tonkin 1900	1,6103
— — 1901	1,5798
— — très vieille	1,5100
— — vieille	1,4935
— anis de Moravie 1898	1,1648
— — de Russie 1901, distillée à Paris	1,6611
— — de Russie 1901	1,4170
— — du Tarn 1901	1,3665
— — d'Espagne 1901	1,3204
— — très vieille	1,4274
— — (plus de dix années)	1,3970
— camomille romaine jaune vieille ordinaire, de chez Merck	1,0363
— — ordinaire bleue vieille, de chez Merck	2,5095
— — romaine rectifiée incolore récente	0,4368
— cardamome récente	1,2293
— cajepout récente	0,7924
— calamus vieille	1,2192
— — récente	1,5951
— hysopé de Paris 1900	0,9906
— — de Paris très vieille	0,7162
— — de Provence 1900	0,5486
— — de Provence très vieille	0,4775

Ces chiffres peuvent être utilisés pour le dosage des essences dans les liqueurs et les solutions alcooliques, comme nous l'avons indiqué dans notre *Méthode d'analyse des absinthes du commerce*. Ils peuvent aussi servir à l'identification des huiles essentielles et à la recherche de leurs falsifications (1).

Densité des solutions alcooliques.

Nous avons reçu de M. Demichel une lettre relative à la densité des solutions alcooliques, dont il est question dans l'article publié dans ce Recueil par MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse (2), et nous en extrayons le passage suivant :

« La table officielle de 1884, qui donne la densité des divers mélanges d'eau et d'alcool à la température de 15 degrés, est souvent utilisée en regardant les nombres qu'elle contient comme des poids spécifiques, comme les poids du litre de liquide ; c'est une erreur. Ces nombres ne sont que les rapports du poids d'un volume donné des divers mélanges à celui du même volume d'eau à la température de 15 degrés. Ces rapports sont des nombres abstraits, qui n'ont pas de nom autre que celui très vague de *densité*. Pour en faire des poids spécifiques réels, c'est-à-dire pour exprimer les poids du litre, il faut les multiplier par le poids spécifique de l'eau à 15 degrés, qui est 0,99916, d'après Rosette.

« Ainsi, dans le mémoire de MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse, la densité de l'alcool à 25 degrés est bien 0,97084, mais son poids spécifique est, en réalité, $0,97084 \times 0,99916 = 0,97002$, c'est-à-dire que le litre pèse 970 gr. 02 et non pas 970 gr. 84.

« Il en résulte que le nombre 582,4 n'est pas un poids et que celui des 600 cc. considérés est effectivement $600 \times 0,97002 = 582,0$ gr. C'est donc ce poids qu'il convient de substituer à celui du mémoire.

« Le premier nombre de la table officielle est 0 alcool = 1,00000 ; or, l'eau à 15 degrés ne pèse pas 1 kilogr. par litre, mais seulement 999 gr. 16, comme je viens de le rappeler. D'après la définition du système métrique, c'est le litre d'eau à la température de + 4 degrés qui pèse 1 kilogr.

« L'erreur que je signale résulte de ce que l'on confond souvent le mot *densité* avec celui de *poids spécifique*. Il y a des cas où cela est sans inconvénient, mais il n'en est pas ainsi dans le présent exemple. »

(1) Travail fait au Laboratoire municipal de la Ville de Paris.

(2) Voir *Annales de chimie analytique* 1903, p. 41.

L'observation de M. Demichel est parfaitement exacte, mais, ainsi que nous l'ont fait observer MM. Sanglé Ferrière et Cuniasse, à qui nous avons communiqué la lettre de M. Demichel, la différence entre les résultats qu'on obtient en appliquant le coefficient 582,4, au lieu du coefficient 582, est absolument négligeable dans les conditions du dosage qu'ils ont indiqué.

Dosage du sucre dans le chocolat,

Par M. le Dr Woy-BRESLAU.

Nous avons reçu de M. Woy-Breslau une lettre relative à l'article de M. Leys sur le même sujet et que nous avons publié dans les *Annales de chimie analytique* du mois de février dernier. M. Woy s'est livré antérieurement à des essais analogues, et voici la méthode qu'il a décrite en 1898 (1) :

Deux prises d'essai demi-normales, soit 13 gr. 024 de chocolat, sont placées, l'une dans un ballon de 100 cc., l'autre dans un ballon de 200 cc. ; on humecte avec de l'alcool et l'on ajoute de l'eau bouillante, puis on agite fortement pour dissoudre le sucre ; on ajoute 4 cc. de sous-acétate de plomb ; on filtre et l'on examine chacune des deux solutions au polarimètre dans un tube de 20 centimètres.

De cette double polarisation on déduit facilement et avec une certitude absolue la teneur en sucre du chocolat : soit a la déviation polarimétrique du liquide amené à 100 cc. ; b celle du liquide amené à 200 cc. et x le volume de la matière insoluble. Cette matière insoluble est la même dans les deux cas, et le sucre est dissous dans les volumes $(100 - x)$ cc. et $(200 - x)$ cc. et les quantités dissoutes

dans 100 cc. sont respectivement $\frac{a(100 - x)}{100}$ et $\frac{b(200 - x)}{100}$; ces

deux quantités devant être égales, on déduit :

$$x = \frac{100(a - 2b)}{a - b}.$$

M. Woy a appliqué avec succès cette méthode à la détermination du sucre dans un chocolat très gras et dans un chocolat additionné d'amidon.

Il est, d'ailleurs, à prévoir que cette façon d'éliminer les filtrations longues et les lavages par des quantités indéterminées de solvant pourra s'appliquer à un grand nombre d'autres cas où le volume de l'insoluble peut avoir une importance.

(1) *Zeits. f. öffentliche Chemie*, 1898.

Nouveau procédé d'assainissement des eaux par l'action combinée du peroxyde de fer et de l'oxyde hypochloreux (ferrochlore),

Par M. DUYK

Chimiste au ministère des Finances et des Travaux Publics de Belgique.

(Suite et fin) (1).

Documents analytiques. — Les documents qui suivent vont éclairer le lecteur sur tout ce qui a été dit précédemment.

Les différents essais auxquels on a soumis les échantillons traités ont eu pour objet les points de vue bactériologique, organoleptique et chimique.

Les essais bactériologiques ont toujours été effectués en introduisant la prise d'échantillon dans des bouillons liquides ou gélatinisés, et en examinant ou en numérant, le cas échéant, au bout de huit jours les cultures.

Les essais chimiques ont été effectués de la manière suivante : le dosage de l'ammoniaque, en distillant 200 cc. de la prise d'échantillon en présence d'un peu de litharge ; celui des matières azotées, en distillant le résidu de cette première distillation en présence du permanganate alcalinisé ; la matière organique a été dosée au moyen du permanganate $\frac{N}{10}$ en milieu

acide, et, lorsque la teneur de l'eau en chlorures dépassait 0 gr. 10 p. 1000, on a eu soin d'éliminer ceux-ci, avant le traitement, par un peu d'oxyde d'argent ; l'acide nitreux a été décelé au moyen du réactif de Lunge (alpha-naphtylamine et acide sulfoanilique en solution acétique) ; l'acide nitrique a été dosé colorimétriquement après traitement de l'eau par deux fois son volume d'acide sulfurique en présence de la brucine ; les autres dosages ont été effectués selon les méthodes classiques.

I. — *Eau de la Ville souillée par l'urine.* — Quantité de chlorure de chaux introduite : 0 gr. 02 p. 1000.

Dosage de la matière azotée :

Avant	Après
—	—
0 gr. 005 (en Az H ³)	0 gr. 003 (en Az H ³)

II. — *Eau de la Ville additionnée d'égout de tannerie.* — Quantité de chlorure de chaux introduite : 0 gr. 02 p. 1000.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 13, 53 et 88.

Dosage de l'ammoniaque libre :

Avant	Après
0 gr. 018	0 gr. 012

Dosage de l'ammoniaque albuminoïde :

0 gr. 001	Néant
-----------	-------

Examen bactériologique :

11350 germes variés	Néant
---------------------	-------

III. — *Eau de puits.* — Quantité de chlorure de chaux introduite : 0 gr. 02 p. 1000

	Brute	Traitée
Aspect.....	opalescent	limpide
Odeur.....	prononcée	inodore
Permanganate $\frac{N}{10}$ absorbé...	11 cc.	7 cc.
Acide nitreux.....	notable	néant
Acide nitrique.....	absence	notable
Ammoniaque libre.....	0 gr. 0008	0 gr. 0005
Id. albuminoïde.....	0 gr. 001	0 gr. 0008

Examen bactériologique :

L'eau traitée était stérile.

IV. — *Eau de puits.* — Chlorure de chaux : 0 gr. 02.

	Eau brute	Eau traitée
Acide nitreux.....	0 gr. 0015	néant
Acide nitrique.....	néant	notable
Permanganate $\frac{N}{10}$ absorbé...	3,35 cc.	1,75 cc.
Ammoniaque libre.....	0 gr. 001	0 gr. 001
Id. albuminoïde.....	0 gr. 002	néant

On remarquera que l'action du réactif s'est portée de préférence sur la matière la plus oxydable, l'acide nitreux, et sur la matière azotée.

Examen bactériologique :

L'eau traitée était stérile.

V. — *Eau d'un puits foré dans la dune.* — Chlorure de chaux : 0,02; perchlorure de fer : 0,04.

	Eau brute	Eau traitée
Aspect.....	Peu satisfaisant	Limpidité parfaite
Permanganate $\frac{N}{10}$ absorbé...	7,50 cc.	5 cc.
Ammoniaque libre.....	0 gr. 001	0 gr. 0006
Id. albuminoïde.....	0 gr. 0004	néant
Acide nitreux.....	traces	néant
Acide nitrique.....	néant	notable

Une partie de l'ammoniaque et de la matière azotée a été vraisemblablement brûlée à l'état nitrique.

Examen bactériologique :

Echantillons stériles.

VI. — *Eau du canal de Plasschendaale-Nieuport.*

1^{er} échantillon prélevé le 18 juin 1902. — Chlorure de chaux : 0 gr. 02 ; perchlorure de fer : 0 gr. 02.

	Eau brute	Eau traitée
Aspect.....	opalescent	limpidité parfaite
Coloration.....	prononcée	incolore
Odeur.....	prononcée	très faible
Permanganate $\frac{N}{10}$ absorbé	9 cc.	7,5 cc.
Ammoniaque libre.....	0 gr. 0015	néant.
Id. albuminoïde.....	0 gr. 001	0 gr. 0006

Examen bactériologique :

Echantillons stériles.

2^e échantillon. — Prélevé le 18 septembre. — Chlorure de chaux 0 gr. 04 ; perchlorure de fer 0,04.

	Eau brute	Eau traitée
Aspect.....	trouble	limpidité parfaite
Coloration.....	jaunâtre foncé	incolore
Odeur.....	prononcée	très faible
Permanganate $\frac{N}{10}$ absorbé...	8,7 cc.	5,75 cc.
Ammoniaque libre.....	0 gr. 004	0 gr. 002
Id. albuminoïde.....	0 gr. 002	0 gr. 00015
Chlorures (en Cl).....	0 gr. 127	0 gr. 142
Chlore libre.....	—	présence
Acide hypochloreux.....	—	néant
Acide nitreux.....	traces	faibles traces

Examen bactériologique :

8560 germes variés	néant
-----------------------	-------

La stérilisation était instantanée.

3^e échantillon. — Le même que le précédent. Chlorure de chaux : 0 gr. 02 ; perchlorure de fer : 0,08.

	Eau brute	Eau traitée
Permanganate $\frac{N}{10}$ absorbé...	8 cc. 75	5 cc. 25
Ammoniaque libre.....	0 gr. 0040	0 gr. 0028
Id. albuminoïde.....	0 gr. 002	0 gr. 002
Chlorures (en Cl).....	0 gr. 127	0 gr. 134
Chlore libre.....	—	fugitive
Acide hypochloreux.....	—	néant
Acide nitreux.....	traces	très faible

Examen bactériologique :

Echantillons stériles immédiatement après l'action du réactif.

Ces deux dernières analyses démontrent que, pour épurer un même échantillon d'eau brute, on peut aussi bien arriver au but avec 0 gr. 02 de chlorure de chaux (représentant 0 gr. 007 de chlore actif) qu'avec une quantité double. Mêmes observations au sujet du sel ferrique : dans l'un comme dans l'autre cas, on obtient un produit très satisfaisant, bien épuré et stérile.

Dans les deux cas, un faible excès de chlore subsiste, qui est facilement éliminé par l'intervention de lamelles de fer métallique.

VII. — *Eau d'égout.*

Un échantillon d'eau d'égout (Middelkerke) a été prélevé dans une citerne et traité par le sulfate ferrico-aluminique (produit industriel à bon marché appelé *ferrite*) et du chlorure de chaux (100-110°), à raison de 0 gr. 10 du premier et de 0 gr. 05 du second (pour 1000).

La clarification du liquide était opérée au bout de quelques secondes ; son odeur avait changé de nature ; néanmoins, elle restait encore légèrement fécale.

Epuration obtenue :

	Sewage brut	Sewage traité
	—	—
Permanganate $\frac{N}{10}$ absorbé..	65 cc.	27 cc. 50
Acide nitreux.....	néant	présence
Matières volatiles.....	0 gr. 120	0 gr. 105

Un deuxième traitement a été effectué au moyen d'une proportion double de réactif. Outre que la clarification du liquide s'est opérée parfaite et très rapidement, on a obtenu comme épuration.

	Sewage brut	Sewage traité
	—	—
Permanganate $\frac{N}{10}$ absorbé ..	65 cc.	20 cc.
Acide nitreux	0	0 gr. 0003
Matières volatiles.....	0 gr. 120	0 gr. 040

L'odeur caractéristique avait complètement disparu.

Considérations sur la mise en pratique du procédé d'épuration. — La mise en pratique du procédé d'épuration des eaux potables, tel qu'il vient d'être étudié dans son principe, nous semble devoir être des plus simples.

Les opérations consistent, en effet, à ajouter à l'eau une quan-

tité convenable de réactif ferrochlore et à décanner ou à filtrer ensuite.

Si l'on opère en petit, on verse, dans un volume donné d'eau à épurer, le réactif (obtenu en mélangeant parties égales d'une solution à 2 p. 100 d'hypochlorite de soude et d'une solution à 2 p. 100 de perchlorure de fer); on agite fortement, afin d'assurer le mélange intime du réactif et de l'eau; après un temps de contact suffisant, mais n'excédant pas dix minutes, on filtre le liquide trouble au moyen d'un appareil *ad hoc*, en verre, en grès, en tôle émaillée ou en toute autre substance incapable de communiquer à l'eau sa saveur propre.

Dans les grandes exploitations, un dispositif très simple assurera l'écoulement, dans l'eau à assainir, d'une quantité toujours constante de réactif et le contact intime de celui-ci avec toutes les molécules du liquide.

Ces conditions, sans lesquelles il n'y a pas de stérilisation efficace, se trouvent d'ailleurs réalisées à Middelkerke, où le système est appliqué depuis six mois à l'épuration des eaux du canal de Plasschendaele-Nieuport et où il fonctionne d'une manière très satisfaisante (1).

Une filtration, combinée ou non avec la décantation préalable de l'eau traitée, termine l'opération; cette filtration peut être effectuée par l'intermédiaire d'une couche sableuse peu épaisse, formée de préférence d'éléments grossiers. Cette opération assure, d'une part, la séparation du précipité ferrique ou alumino-ferrique, si l'on a traité l'eau par un mélange de sel de fer et de sel d'alumine, et des matières nuisibles qu'il a entraînées, et, d'autre part, un grand débit d'eau limpide et convenablement épurée. Le nettoyage des parties superficielles de la couche filtrante se fait de la manière la plus aisée, soit par simple grattage, soit par l'action d'un courant d'eau, ainsi que le comportent les appareils à filtration rapide du système Howatson.

Nous donnerons ultérieurement de plus amples détails sur l'application du procédé au ferrochlore à l'épuration de grandes masses d'eau.

Laboratoire de l'Etat de Bruxelles (octobre 1902).

(1) L'installation recevra sous peu de nouveaux perfectionnements.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage électrolytique du plomb ; ses applications

— M. MEILLÈRE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 novembre 1902). — M. Riche a montré qu'on peut doser de petites quantités de plomb en précipitant ce métal à l'état d'oxyde pur par l'électrolyse ; lorsqu'on applique cette méthode à la recherche toxicologique du plomb, il faut commencer par séparer ce métal à l'état de sulfure, afin de se débarrasser des corps susceptibles de contrarier la précipitation électrolytique (fer, manganèse, phosphates) ; il est donc impossible de soumettre directement à l'électrolyse les cendres d'un organe ou d'un liquide humoral, surtout si l'on a détruit les matières organiques par le procédé de M. Villiers.

En ce qui concerne la précipitation du plomb à l'état de sulfure, elle présente certaines difficultés lorsque ce métal est en minime quantité dans la liqueur ; d'autre part, le sulfure de plomb se sépare lentement dans les liqueurs franchement acides et en présence de certains sels ; on peut tourner ces difficultés en ajoutant au produit à essayer une quantité connue de cuivre pur électrolytique, 10 à 25 centigr. par exemple, soit 2 à 5 cc d'une solution de sulfate de cuivre (5 gr. dans 250 cc. d'eau). Cette addition facilite la destruction des matières organiques, quel que soit le procédé employé pour cette destruction ; le résidu salin est repris par l'eau additionnée de 1 p. 100 d' AzO^3H ; la solution est traitée par l'hydrogène sulfuré, puis abandonnée pendant vingt-quatre heures ; la précipitation du plomb est alors complète, grâce à la présence du sulfure de cuivre ; le sulfure mixte, séparé par filtration ou par centrifugation, est lavé, puis traité par 10 cc. d' AzO^3H concentré, qu'on étend ensuite à 50 cc. ; on fait bouillir afin de chasser les vapeurs nitreuses ; on filtre et l'on complète à 100 cc. ; on soumet alors à l'électrolyse la liqueur obtenue, en prenant comme anode une surface beaucoup plus grande que la cathode ; si l'on ne dispose pas d'un appareil de M. Riche, on place une capsule anode en platine sur un support métallique, analogue à ceux qui accompagnent d'ordinaire les becs de Bunsen, relié au pôle positif par un fil conducteur ; une spatule, une nacelle, un couvercle de creuset, attaché à une tige métallique, ou même un simple fil de platine ou de cuivre rouge, peuvent servir de cathode.

On commence l'électrolyse à froid, avec un seul élément à deux liquides (eau salée à 360 p. 1.000 + bichromate à 125 p. 1.000, acidulé par 140 cc. de SO^4H^2 p. 1.000) ; au bout d'une heure, on ajoute un deuxième élément, en introduisant une résistance, si le dégagement gazeux devient trop tumultueux.

(un simple fil de maillechort ou de plomb, enroulé autour d'un cylindre de bois ou de carton, constitue une résistance facile à graduer); un ampère-mètre, interposé dans le circuit, ne doit pas marquer plus de 8/10 d'ampère pour une surface anodique utilisée de 1 c. carré. Dans ces conditions, la précipitation du plomb est complète en cinq ou six heures; mais elle est déjà très suffisamment indiquée au bout d'une heure et demie, s'il s'agit d'une simple recherche qualitative.

On lave le précipité sans interrompre le courant; on le dissout dans un peu d'eau acidulée, en renversant le courant, puis on évapore à siccité; on caractérise alors le plomb par ses réactions microchimiques.

Il peut arriver que le sulfure mixte prenne l'apparence colloïdale, état rendant sa décantation et la filtration difficiles; on lui donne la cohésion nécessaire en réalisant dans la liqueur une précipitation de sulfate de baryte, qui ne gêne en rien les opérations ultérieures.

Recherche du plomb dans l'urine. — On arrive à un résultat satisfaisant en traitant directement par l'hydrogène sulfuré 500 à 1.000 cc. d'urine additionnée de 1 gr. de sulfate de cuivre pur; on recueille le précipité au bout de vingt-quatre heures; on le traite par AzO^3H ; on obtient ainsi un nitrate, qu'on calcine, pour détruire les matières organiques entraînées; on continue comme plus haut.

Recherche du plomb dans les viscères, les muscles, les os, les poils, etc. — Bien que la méthode de M. Villiers (AzO^3H et manganèse) présente des avantages, M. Meillère ne la conseille pas pour la recherche du plomb; il préfère AzO^3H seul ou associé à SO^4H^2 , en terminant par un traitement à l'eau régale.

Les recherches faites par M. Meillère lui ont permis de constater que le plomb se localise spécialement, au début de l'intoxication, dans le foie, mais que plus tard on ne le retrouve plus que dans les os et la substance nerveuse; au cours des crises de colique saturnine ou d'encéphalopathie, ce métal se localise dans les organes kératiniques (peau, cheveux, ongles), ce qui paraît en corrélation avec la teneur en soufre de ces tissus. La recherche du plomb dans les cheveux et la barbe d'un malade permet quelquefois d'éclairer un diagnostic douteux. Une prise d'essai de 20 gr. peut donner jusqu'à 10 milligr. d'oxyde puce.

Recherche du plomb dans les aliments et dans les produits pharmaceutiques — On peut appliquer à la plupart des liquides (le vin notamment, la méthode appliquée à l'urine, consistant à rechercher directement le plomb dans ce liquide; on évite ainsi la destruction des matières organiques.

Cette méthode directe s'applique également à l'essai des substances solubles dans l'eau ou dans les acides; c'est ainsi que M. Meillère a pu trouver du plomb dans le sucre de lait et dans l'oxyde de zinc des pharmacies.

Dosage du manganèse en liqueur acide par les persulfates. — M. BAUBIGNY (*Comptes-rendus de l'Académie des sciences* du 16 février 1903). — Lorsqu'on chauffe une solution de persulfate alcalin, ce sel perd de l'oxygène, en se transformant en acide par hydratation, mais, si la solution renferme du manganèse, l'acide libre formé n'empêche pas la séparation de ce métal à l'état de peroxyde. M. Baubigny a recherché si cette séparation est également possible lorsque la solution renferme un acide préalablement ajouté.

Ses essais ont porté sur SO^4H^2 et sur AzO^3H .

Avec ces acides, la faculté que possède le manganèse de se peroxyder diminue avec la richesse de la solution en acide libre; cette atténuation disparaît si l'on augmente progressivement la quantité de persulfate, cette quantité restant, d'ailleurs, proportionnée au poids du manganèse en solution; de telle sorte que, si la teneur en SO^4H^2 n'atteint pas des proportions exagérées, on peut encore doser ce métal; ce dosage peut se faire lorsque le liquide renferme 100 gr. par litre de SO^4H^2 . Les quantités de manganèse qui restent dans les liqueurs sont presque négligeables.

L'emploi de SO^4H^2 est préférable à celui de AzO^3H .

Pour le même degré d'acidité, la quantité de manganèse précipitée par un poids donné de persulfate est supérieure lorsque la liqueur est acidifiée par SO^4H^2 que lorsque l'acide employé est AzO^3H .

Enfin, l'oxydation est plus rapide en présence de SO^4H^2 ; avec AzO^3H , on est obligé d'augmenter la durée de chauffe, tandis que, avec SO^4H^2 , notamment dans le cas de liquides très acides (4 à 5 p. 100 d'acide en volume), il y a plutôt inconvénient à trop prolonger l'action de la chaleur, l'acide semblant réagir sur l'oxyde précipité et redissoudre du métal lorsque le persulfate est presque entièrement décomposé.

Composition de l'air dans les mines de houille.

— M. GRÉHANT (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 novembre 1902). — M. Gréhant a analysé l'air de plusieurs mines de houille, et voici les résultats de ses analyses :

	Acide carbonique	Oxygène	Formène	Azote
	—	—	—	—
1..	1.3 p. 100	17.3 p. 100	3.5 p. 100	77.9 p. 100
2..	1.1 —	17.6 —	6.1 —	75.2 —
3..	1.1 —	17.6 —	4.6 —	76.7 —
4..	1.2 —	16.1 —	7.5 —	75.2 —
5..	1.8 —	17.1 —	4.1 —	77.0 —
6..	1.0 —	17.2 —	6.3 —	75.5 —
7..	1.0 —	18.0 —	4.6 —	76.4 —
8..	1.1 —	17.7 —	4.7 —	76.7 —
9..	1.1 —	17.8 —	4.4 —	76.7 —

Le formène a été dosé au moyen du grisoumètre de M Gréhan, et les chiffres qui précèdent montrent que, dans les mines dont l'air contenait le moins de formène (3,5 p. 100), la proportion de ce gaz est le double de celle que M. Chesneau considère comme une limite au-dessus de laquelle des travaux de ventilation doivent être exécutés. Le chiffre 7,5 p. 100, trouvé dans une mine par M. Gréhan, est suffisant pour former un véritable mélange détonant, puisque M. Mallard a montré qu'il y a possibilité d'inflammation lorsque la proportion de grisou dans l'air s'élève à 6 p. 100.

L'acide carbonique varie entre 1 et 1,8 p. 100; c'est une quantité qui diminue sensiblement l'exhalation pulmonaire de l'acide carbonique.

Quant à la proportion d'oxygène, elle est notablement abaissée, puisqu'elle est comprise entre 16,1 et 18 p. 100; c'est-à-dire de 4,7 à 2,8 p. 100 au-dessous de la teneur de l'air pur (20,8 p. 100).

M. Gréhan conclut qu'il est indispensable d'établir, dans toutes les mines, un laboratoire d'analyses eudiométriques et grisoumétriques, sur les indications duquel serait réglée la ventilation de l'atmosphère dans laquelle travaillent les mineurs.

Moyen de différencier le lait cru du lait bouilli.— M. DUPOUY (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* d'octobre 1902). — L'Académie de médecine ayant émis le vœu que, pour empêcher l'inoculation du virus de la fièvre aphteuse par le lait, les règlements sanitaires n'autorisent la vente du lait provenant des vacheries où sévit cette affection qu'après que ce lait aurait été bouilli ou pasteurisé, M. Nocard a proposé de recourir, pour distinguer le lait cru du lait bouilli, à la réaction indiquée par M. Dupouy en 1897 (réaction désignée à tort sous le nom de *réaction de Sterch*), laquelle consiste en une coloration bleue qui se produit lorsqu'on ajoute à 10 cc. de lait cru quelques gouttes d'eau oxygénée et 2 ou 3 gouttes d'une solution de paraphénylène-diamine à 2 p. 100.

Bien qu'ayant indiqué la paraphénylène-diamine comme un réactif permettant de différencier le lait cru du lait bouilli, M. Dupouy fait remarquer que ce réactif présente le défaut de s'oxyder facilement, au point que sa solution se colore sous la seule influence de l'oxygène de l'air, si elle est seulement préparée de la veille.

Il est préférable de remplacer la paraphénylène-diamine par le gaïacol cristallisé, qui est moins oxydable et dont les solutions peuvent se conserver à peu près sans altération, si elles sont renfermées dans des flacons en verre jaune; ce réactif, dont M. Dupouy a, d'ailleurs, indiqué le premier l'emploi pour la caractérisation du lait bouilli, s'emploie de la manière suivante :

on prend un volume déterminé de lait, qu'on additionne d'un volume égal de solution aqueuse de gaïacol cristallisé à 1 p. 100, et l'on ajoute 1 goutte d'eau oxygénée; on obtient, avec le lait cru, une coloration rouge grenat, qui ne se produit ni avec le lait bouilli, ni avec le lait pasteurisé à 80 degrés.

M. Dupouy fait remarquer que les colorations produites par le lait cru, avec le gaïacol comme avec la paraphénylène-diamine, sont dues à l'action d'une oxydase particulière, que contient le lait et à laquelle il a donné le nom de *Lactanacroxydase*; cette oxydase, qui se détruit, comme toutes ses semblables, à la température de 80 degrés, décompose l'eau oxygénée et libère l'oxygène à un état moléculaire tel qu'il peut exercer une action immédiate sur les substances facilement oxydables, telles que le gaïacol et la paraphénylène-diamine.

Réaction caractéristique des cacodylates.— M. BOUGAULT (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} février 1903). — On ne connaît guère d'autre réactif de l'acide cacodylique que le nitrate mercurieux, qui donne, avec cet acide, un précipité blanc, devenant immédiatement jaune. Le nouveau réactif que M. Bougault propose est une solution de 2 gr. d'hypophosphite de soude dans 20 cc. d'eau, additionnée de 200 cc. d'HCl pur.

Si l'on prend dans un tube une petite quantité de cacodylate de soude, qu'on le dissout dans 1 cc. d'eau, qu'on ajoute à la solution 10 cc. de réactif et qu'on bouche le tube, il se développe bientôt une odeur cacodylique très nette; cette odeur est sensible même avec 1/2 milligr. de cacodylate de soude; il se forme un dépôt d'arsenic, si la solution renferme une quantité de cacodylate assez considérable.

Les méthylarsinates se comportent différemment; ils ne donnent pas d'odeur cacodylique et tout l'arsenic est précipité.

Le réactif à l'acide phosphoreux peut servir à caractériser l'acide cacodylique et à déceler sa présence dans les méthylarsinates. Pour cela, on prend 0 gr. 20 du méthylarsinate à essayer; on le dissout dans 1 à 2 cc. d'eau, et l'on ajoute 10 cc. de réactif; on laisse en contact pendant 12 heures dans le tube bouché; au bout de ce temps, on perçoit l'odeur cacodylique, si le méthylarsinate contenait de l'acide cacodylique.

On peut aussi déceler, avec le réactif à l'acide hypophosphoreux, la présence des arsénites ou des arséniates dans les cacodylates; pour cela, on opère comme précédemment, et la moindre trace d'arsénite ou d'arséniate donne une coloration brune ou un précipité.

La fuchsine réactif des pigments biliaires dans l'urine. — M. le Dr BAUDOUIN (*Semaine médicale* du 3 décem-

bre 1902). — M. Baudouin propose de se servir de la fuchsine pour la recherche des pigments biliaires dans l'urine ; voici comment il conseille d'opérer : on prend un tube, dans lequel on verse une quantité d'urine suffisante pour l'emplir au tiers environ ; on prend un tube semblable, dans lequel on introduit un volume égal d'eau distillée ; on verse ensuite, dans chacun des deux tubes, deux gouttes d'une solution aqueuse de fuchsine à 1/200 ; si l'urine contient de la bile, la couleur rouge-violacé de la fuchsine passe au jaune-orangé.

Si l'urine est foncée en couleur, il est bon de l'étendre, de manière à obtenir un liquide d'une teinte analogue à celle de l'urine normale.

M. Baudouin explique cette réaction de la manière suivante : la bilirubine est un acide faible, qu'on trouve dans l'urine à l'état de combinaison alcaline ou alcalino-terreuse (bilirubinate de soude ou de chaux) ; d'autre part, la fuchsine est un chlorhydrate de rosaniline ; les deux sels se trouvant en présence, il se forme, par voie de double décomposition, du chlorure de sodium ou de calcium et du bilirubinate de rosaniline de coloration orangé.

Il est facile de prouver que c'est bien là ce qui se passe ; en effet, si l'on prend 50 cc. d'urine bilieuse et qu'on la traite par 10 cc. d'acide acétique, cet acide se combine à l'alcali et met la bilirubine en liberté ; si l'on agite alors l'urine avec du chloroforme, celui-ci dissout la bilirubine ; l'urine décantée, se trouvant privée de la bilirubine, ne se colore plus en jaune lorsqu'on l'additionne de fuchsine.

Si, d'autre part, on évapore la solution chloroformique de bilirubine, qu'on traite le résidu sec par la lessive de soude au centième et qu'on ajoute de l'eau distillée, puis quelques gouttes de solution de fuchsine, la coloration jaune orangé apparaît immédiatement.

Les urines contenant de l'urobiline et de l'indican ne se comportent pas, à l'égard de la fuchsine, comme les urines bilieuses, ce qui tient à ce que ces matières colorantes n'ont pas la réaction acide que possède la bilirubine.

Réaction du gaïacol. — M. G. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 février 1903). — M. Guérin a obtenu, avec le gaïacol, les deux réactions suivantes : une solution aqueuse de ce corps, additionnée d'une solution d'acide chromique à 1 ou 2 p. 100, donne une coloration et un précipité brunsâtres.

La même solution aqueuse de gaïacol, au contact d'une solution d'acide iodique à 1 ou 2 p. 100, se colore en orangé brun et laisse déposer un précipité de couleur kermès.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du chlore libre, des hypochlorites et des chlorates dans un liquide d'électrolyse. — MM. JAMES et RITCHEY (*Journ. of. amer. chem. Soc.*, 1902, p. 469). — Dans l'électrolyse des solutions alcalines, il est très utile de pouvoir suivre la marche des phénomènes, et les auteurs emploient, pour cela, le procédé suivant :

Chlore libre. — 50 cc. du liquide sont traités par 10 cc. d'une solution saturée d'iodure de potassium pendant 5 minutes, et l'iode mis en liberté est titré avec une solution décime-normale d'hyposulfite de soude.

Hypochlorites. — 50 cc. du liquide sont titrés avec une solution arsénieuse, en employant comme indicateur l'amidon et l'iodure de potassium, ce réactif étant placé en gouttelettes sur une surface blanche. L'hypochlorite est déterminé en soustrayant le premier résultat obtenu pour le dosage du chlore libre de celui obtenu dans ces conditions.

Chlorates. — 50 cc. du liquide sont placés dans une fiole ; on y ajoute la quantité d'acide arsénieux qui a été nécessaire dans le dosage précédent et qui correspond au *chlore libre* et aux *hypochlorites*, puis une quantité déterminée de sulfate de fer et d'ammoniaque ; la fiole est fermée par un petit entonnoir ; on chauffe, puis on ajoute 15 cc. de SO^4H^2 concentré, qu'on verse très lentement ; la solution est portée à l'ébullition pendant trois ou quatre minutes ; après refroidissement, l'excès de sel ferreux est titré avec une solution de bichromate de potasse. La proportion de sel ferreux oxydé correspond au chlorate présent.

H. C.

Dosage de l'acide phosphorique total dans les scories Thomas. — M. C. ASCHMAN (*Bull. de l'Assoc. belge des chimistes*, 1902, p. 140). — On prépare les solutions suivantes :

1° *Acide nitro-sulfurique.* — On mélange 420 gr. d' AzO^3H ($D=1,2$) et 50 gr. de SO^4H^2 concentré avec de l'eau ordinaire ; on fait 10 litres de solution.

2° *Solution d'acide citrique.* — 500 gr. d'acide citrique cristallisé dans q. s. d'eau distillée pour faire 1 litre.

3° *Mixture magnésienne.* — 110 gr. de chlorure de magnésium cristallisé, 140 gr. de chlorure d'ammonium, 700 cc. d'ammoniaque à 8 p. 100 ($D.=0,9670$) et 1.300 cc. d'eau distillée. On filtre après quelques jours.

Pour effectuer le dosage, on introduit 5 gr. de scorie dans un

flacon jaugé d'un demi-litre ; on remplit jusqu'au trait avec la solution nitro-sulfurique, et l'on bouche avec un bon bouchon en caoutchouc. Le flacon est ensuite fixé dans un appareil à rotation et on le fait tourner pendant 30 à 40 minutes, avec une vitesse de 40 à 45 tours par minute. La vitesse ne peut pas être augmentée, afin que l'air contenu dans le flacon puisse arriver deux fois d'un bout à l'autre pendant un tour.



Après avoir filtré le liquide, on en mesure 50 cc., auxquels on ajoute 10 cc. de la solution citrique, on y jette alors un petit morceau de papier de tournesol, et l'on ajoute avec précaution de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le tournesol vire au

bleu ; après refroidissement, on ajoute au liquide, qui doit être parfaitement limpide, 20 cc. de mixture magnésienne et l'on agite pendant une demi-heure à l'aide d'un agitateur mécanique ; avant de filtrer, on laisse le liquide encore pendant une à deux heures en repos.

Il arrive parfois qu'au moment de la neutralisation des acides par l'ammoniaque, le liquide noircit subitement, ou bien seulement au commencement de l'agitation. Ce noircissement, qui est probablement dû à la formation de sulfure de fer, influence plus ou moins les résultats de l'analyse.

D'autres fois, il se produit, au moment de la neutralisation, un trouble floconneux de silice.

Dans les deux cas, on ne peut pas se servir de la méthode précédente, mais ces inconvénients se présentent rarement.

Le dessin ci-contre montre la disposition adoptée par l'auteur dans son laboratoire. Un moteur électrique met en mouvement l'appareil à rotation et l'agitateur mécanique. Cette disposition permet de travailler exactement et rapidement, puisqu'on peut, avec un appareil à rotation approprié, dissoudre dix échantillons de scories à la fois. Le procédé a l'avantage de ne dégager aucune vapeur acide, et, comme tout se fait à froid, jusqu'à la dessiccation du précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, on réalise une économie appréciable.

Différenciation des variétés de carbone. — MM. E. DONATH et B. MARGOSCHES (*The Analyst*, 1902, p. 284). — On emploie dans l'industrie électrique différents carbones, soit pour fabriquer les baguettes pour arcs, soit pour les électrodes, et il est important de pouvoir les différencier.

Le graphite, traité par un mélange de chlorate de potasse et d' AzO^3H concentré, est oxydé et transformé à l'état d'*acide graphitique*. Quelques variétés de graphite naturel, imbibées d' AzO^3H , puis calcinées, gonflent et produisent des excroissances vermiculaires. Les variétés de graphite qui ne donnent pas cette réaction ont été appelées par Luzi *graphitite*. Le graphite n'est pas attaqué par AzO^3H ($D = 1.4$), mais seulement et très lentement par un mélange de AzO^3H et SO^4H^2 concentrés.

Le graphite, le charbon des cornues, le coke, le coke de pétrole ne sont pas dissous par ébullition avec AzO^3H ($D = 1.4$), mais sont légèrement attaqués par le mélange de cet acide avec SO^4H^2 concentré. L'anhracite, le charbon de terre (houille), le charbon de bois, le charbon de sucre, la suie et le charbon amorphe sont pareillement dissous par AzO^3H , avec formation d'une coloration brun-rougeâtre. Dans le mélange avec SO^4H^2 , la solution est plus rapide encore.

Par ébullition avec une solution concentrée de permanganate

de potasse alcalinisée, le charbon de terre est transformé en acide oxalique ; le graphite n'est pas attaqué ; le coke et le charbon de bois ne subissent qu'une légère attaque.

Les lignites et les poix peuvent être distingués des charbons par un traitement avec la potasse bromée. Les premiers sont dissous très rapidement, tandis que les derniers sont à peine modifiés. Le charbon de bois est aussi dans ce cas.

Le graphite et le coke peuvent être différenciés par fusion avec le sulfate de soude ; le premier ne donne rien, tandis que le second réduit le sulfate en sulfure et sulfite.

On peut caractériser le charbon de bois en le chauffant avec SO^4H^2 concentré ; il se dissout avec formation d'acide sulfureux et donne une coloration brunâtre. Le charbon de terre, dans les mêmes conditions, n'est pas entièrement dissous.

La suie ordinaire et le noir de fumée peuvent être distingués de la suie faite avec la naphthaline par un traitement avec l'éther de pétrole. Ce dissolvant fournit une solution fluorescente, qui laisse, par évaporation, un résidu dont l'odeur est caractéristique.

La distillation sèche, l'examen microscopique, le traitement à l'acide chromique donnent aussi des indications utiles.

On peut déterminer la proportion d'anthracite ajoutée à un graphite en observant la coloration qui se produit si l'on fait bouillir avec AzO^3H , et en déterminant la quantité d'acide oxalique formé par un traitement avec une solution alcaline de permanganate.

Le charbon de bois mélangé avec du coke peut être décelé par la coloration qu'il donne avec AzO^3H .

Le charbon de cornue se distingue du graphite en ce qu'il ne donne pas la réaction de l'acide graphitique de Brodie.

Le graphite électrique peut être distingué du graphite naturel par ses propriétés physiques.

H. C.

Analyse des minéraux et des roches et leur séparation au moyen de solutions denses. — M. W. F. HILLEBRAND (*Journ. of Franklin Inst.*, 1903, p. 109). — L'auteur constate, d'abord, que c'est seulement dans ces dernières années que les géologues et les pétrographes, ayant eu besoin, pour la solution du problème difficile de la classification des roches, de renseignements analytiques exacts, constatèrent que toutes les analyses anciennes, et même quelques analyses récentes, ne pouvaient leur être d'aucune utilité.

En effet, fréquemment, dans ces analyses, le phosphore et le titane, qui atteignent ensemble environ 0,8 p. 100 des roches constituant la croûte terrestre, n'étaient pas dosés ; la perte à la calcination, dosage sans valeur, semblait suffisante comme

estimation de l'eau, et enfin, des constituants fréquents, comme le baryum, le strontium et le vanadium, étaient totalement oubliés.

On verra, plus loin, quatre types d'analyses effectuées par différents chimistes, à des époque variées, sur les mêmes échantillons de roches recueillies par différents géologues.

On constate qu'il est difficile de calculer la composition de ces roches à l'aide des anciennes analyses, dans lesquelles 3 à 4 p. 100 de TiO^2 et Ph^2O^5 ont été dosés avec l'alumine.

La coutume de négliger l'analyse qualitative préliminaire complète des roches est la principale cause de telles erreurs.

La difficulté d'obtenir des résultats corrects et facilement interprétables était principalement due au manque de moyens permettant de s'assurer si le produit analysé était pur ou non (principalement pour les roches amorphes), et à l'impossibilité où l'on se trouvait d'identifier et de séparer les impuretés.

Le microscope polarisant a fait beaucoup pour surmonter la première de ses difficultés.

Voici des analyses faites sur les mêmes roches, qui font ressortir les différences obtenues à l'analyse :

	A		B	
	Ancienne analyse	Nouvelle analyse	Ancienne analyse	Nouvelle analyse
SiO^2	54.42	53.70	44.31	44.65
TiO^2	»	1.92	»	0.95
ZrO^2	»	0.20	»	»
Al^2O^3	13.37	10.96	17.20	13.87
Cr^2O^3	»	0.04	»	»
Fe^2O^3	0.61	3.10	4.64	6.06
FeO	3.52	1.21	3.73	2.94
MnO	»	0.04	0.10	0.17
CaO	4.38	3.46	10.40	9.57
SrO	»	0.19	»	0.37
BaO	»	0.62	»	0.76
MgO	6.37	6.44	6.57	5.15
K^2O	10.73	11.16	3.64	4.49
Na^2O	1.60	1.67	4.45	5.67
Li^2O	traces	traces	»	traces
H^2O à 100 degrés. . .	»	0.80	0.77	0.95
H^2O à 110 degrés. . .	2.76	2.61	»	2.10
H^2O par calcination. .	»	»	3.50	»
CO^2	1.82	»	»	0.11
Ph^2O^5	»	1.75	»	1.50
SO^3	»	0.06	»	0.61
F	»	0.44	»	»
Cl	»	0.03	»	traces
	99.58	100.40	99.11	99.92

L'emploi de solutions denses a permis de séparer plus com-

plètement qu'à l'aide de tout autre moyen des minéraux de densité différente.

Solutions denses et appareils de séparation. — Le premier liquide dense employé pour la classification des minéraux des roches fut l'iodure double de mercure et de potassium employé par Sonnstadt en 1873. C'est notre liqueur de Thoulet (qui, le premier, construisit un appareil destiné à son emploi). Pour l'obtenir, on dissout l'iodure de potassium et l'iodure mercurique, dans la proportion de 1 à 1,239, dans la plus petite quantité d'eau possible. La densité maxima atteinte varie de 3,196 à 3,25. On peut diminuer cette densité par dilution avec de l'eau.

La majorité des minéraux des roches peuvent être séparés par cette solution, qui a une légère action corrosive sur la peau.

Pour les minéraux de densité plus grande, on emploie la *solution de Klein*, constituée par une solution concentrée de borotungstate de cadmium (densité maxima = 3,36), ou le même sel fondu à 75 degrés ($D = 3,58$).

Sa préparation est très difficile, et souvent il se forme un dépôt blanc qu'on ne peut plus redissoudre.

Solution de Rorbach, formée par une solution d'iodure double de baryum et de mercure (densité maxima = 3,588). Tend à se décomposer lorsqu'on l'étend d'eau.

Iodure de méthylène (densité = 3,3155 à 20 degrés). On le dilue à l'aide de benzine ou de toluène. Des mélanges en proportions variables de nitrates de thallium et d'argent sont utiles pour les minéraux les plus denses. Ordinairement, on les emploie fondus en proportion moléculaire ($D = 4,5$ à 75 degrés).

En augmentant la proportion de thallium, on obtient des composés plus denses, fondant à plus haute température, comme 1 AgAzO_3 pour 4 TlAzO_3 ($D = 9,94$), qui fond à 250 degrés. Ce mélange est désagréable à manipuler, et l'on a proposé de le remplacer par le nitrate double mercureux-thallique.

On emploie aussi le mélange de chlorure de plomb et de chlorure de zinc fondu ($D = 4$ à 5).

Certaines précautions doivent être prises dans l'emploi de ces solutions. Ainsi, le liquide de Thoulet est décomposé par les substances métalliques comme le zinc, le fer, le nickel, et lentement par quelques sulfures et certains oxydes. Quand il fonce en couleur, on corrige ce défaut en le faisant digérer avec du mercure.

Avec du soin, la même solution peut être employée pendant plusieurs années.

La solution de Klein attaque les métaux et les carbonates. Le nitrate d'argent et de thallium attaque presque tous les sulfures.

En faisant usage de ces liquides, il ne faut pas songer à sépa-

rer *quantitativement* les mélanges naturels; il y a toujours des pertes assez notables.

Les produits séparés sont ensuite examinés au microscope polarisant, afin de juger de leur état de pureté.

Les premières séparations s'exécutent bien dans des entonnoirs à séparation ordinaires. Les autres peuvent s'effectuer dans des capsules en porcelaine. Il existe aussi des appareils spéciaux qui permettent d'obtenir des résultats plus rapidement.

La densité des fragments obtenus dans ce triage est déterminée par flottaison dans un liquide de densité connue.

P. T.

Titration des solutions de permanganate de potassium par les oxalates. — M. C. RUST (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1902, p. 606). — Ayant essayé différents oxalates et l'acide oxalique même pour fixer le titre de la solution de caméléon, l'auteur a constaté, comme L. Vanino et E. Seitter, qu'il est difficile d'obtenir une substance de composition invariable permettant un titrage exact et rapide. L'oxalate de manganèse est un sel qu'on peut obtenir facilement pur, de composition constante et qui n'est pas du tout hygroscopique. Pour le préparer, on part du carbonate de manganèse, qu'on peut obtenir facilement pur dans le commerce. Ce carbonate, mis en suspension dans l'eau, est porté à l'ébullition, puis additionné d'acide oxalique pur, jusqu'à réaction nettement acide. Après avoir été lavé plusieurs fois par décantation, il est lavé sur un filtre à aspiration, jusqu'à disparition de la réaction acide, puis débarrassé d'eau par un essorage énergique.

L'oxalate obtenu est étendu simplement en couches minces entre des papiers à filtrer et séché à l'air. Les analyses du sel ont toujours donné une composition correspondant exactement à la formule $\text{MnC}^2\text{O}^4 + 2\text{Aq}$. Si le sel est desséché à la chaleur, il perd de l'eau; à 100-120 degrés, l'eau de cristallisation disparaît presque entièrement.

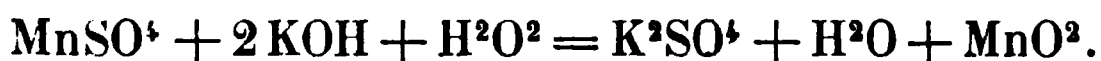
Il peut arriver que le carbonate de manganèse contienne du calcium; dans ce cas, l'oxalate serait évidemment impur. On peut, du reste, préparer facilement le carbonate à l'état pur en utilisant le peroxyde de manganèse qui se précipite dans les oxydations par le permanganate de potasse et qu'on dissout dans HCl, ou encore la solution de chlorure de manganèse obtenue lors de la préparation du chlore avec le permanganate et HCl purs. Le chlorure est précipité à chaud avec du carbonate d'ammoniaque; on laisse digérer pendant quelque temps, puis on lave.

L'oxalate de plomb proposé par Stolba a l'inconvénient d'être insoluble dans l'eau et dans SO^4H^2 . Le sulfate de plomb, qui se précipite en traitant l'oxalate en suspension par SO^4H^2 , peut retenir des traces d'acide oxalique; enfin, le titrage du liquide trouble n'est pas aussi commode que celui des solutions claires.

Le poids moléculaire de l'oxalate de manganèse est assez élevé pour qu'on puisse en prendre 0 gr. 4 à 0 gr. 8 pour faire un titrage ; 0 gr. 4 correspondent à environ 24 cc. de solution de permanganate de potasse à 6 gr. par litre.

E. S.

Emploi de l'eau oxygénée en chimie analytique. — M. SCHLOSSBERG (*Zeitsch. f. analytische Chemie*, 1902, p. 735). — *Détermination du manganèse.* — On peut faire passer le métal à l'état de peroxyde de manganèse par l'hydrate de potassium et l'eau oxygénée selon l'équation :

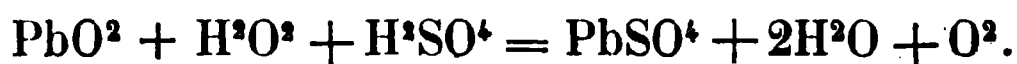


On acidifie ensuite par SO^4H^2 , et le précipité de peroxyde est redissous dans une nouvelle quantité d'eau oxygénée. On titre ensuite l'excès de cette dernière par le permanganate de potasse. La quantité d'eau oxygénée entrée en réaction doit être divisée par 2, puisqu'une première partie sert à la formation du peroxyde et qu'une égale quantité sert ensuite à le décomposer. Si l'on opère en présence d'HCl ou de chlorures, il n'y a pas à craindre l'action dissolvante sur le peroxyde de manganèse, car il n'y a jamais que de faibles quantités d'HCl ; dans ce cas, la concentration de l'eau oxygénée joue un rôle très important, car un grand excès a une influence nuisible.

Détermination du manganèse en présence d'autres sels. — Lorsqu'on opère sur des solutions impures, c'est le plus souvent à l'état de chlorures que se trouve le manganèse, et il y a en présence HCl libre et beaucoup d'autres chlorures. Dans ce cas, un grand excès d'HCl est nuisible, mais on peut séparer cet acide en évaporant au bain-marie ; la présence de grandes quantités de chlorures a plus d'inconvénients.

Détermination du manganèse en présence du fer. — On a fréquemment, en métallurgie, à doser de faibles quantités de manganèse en présence du fer. On ne peut séparer HCl comme dans le cas précédent ; on doit enlever le fer par la méthode connue avec le carbonate de soude et l'acétate de soude. On peut ainsi doser le manganèse à 2 milligr. près, ce qui est suffisant dans la pratique pour des dosages approximatifs.

Détermination de l'oxygène actif dans le peroxyde de plomb et dans le minium. — Le peroxyde de plomb réagit avec l'eau oxygénée de la même façon que le peroxyde de manganèse :



On ne peut opérer le titrage en présence de SO^4H^2 , parce qu'une partie de l'oxyde plombique reste non dissous, malgré l'excès d'eau oxygénée ; le sulfate de plomb entraîne mécaniquement de l'oxyde plombique, qui échappe à la réaction. Il faut employer

une solution azotique d'eau oxygénée. 0 gr. 5 à 0 gr. 7 de minium sont traités par la solution nitrique d'eau oxygénée de titre connu. Après dissolution de l'oxyde plombique, on ajoute 10 cc. de SO^4H^2 dilué, pour empêcher les colorations jaune ou rouge qui gênent le titrage. L'excès d'eau oxygénée est évalué par le permanganate potassique. On peut titrer de même les miniums, qui donnent, par le traitement avec AzO^3H , du peroxyde et du nitrate de plomb.

Détermination du plomb dans les sels de plomb. — On ne peut opérer comme pour le manganèse, par suite de l'action décomposante de l'alcali sur le peroxyde de plomb précipité par l'eau oxygénée. Il faut recourir à la méthode connue de précipitation de l'oxyde plombique par ébullition avec l'hydrate de potassium et l'eau de brome. Le précipité est lavé complètement à l'eau chaude, transvasé dans un bécherglas et réduit par une solution étendue d'eau oxygénée, après acidification par AzO^3H ; on titre l'excès d'eau oxygénée par le permanganate de potasse. On opère de même en présence du cuivre, mais, comme méthode générale de dosage du plomb en présence des métaux lourds, l'auteur indique la séparation préalable à l'état de sulfate de plomb ; ce dernier est transvasé dans un bécherglas, traité par HCl à l'ébullition jusqu'à dissolution, évaporé à siccité, repris par quelques gouttes d' HCl , puis traité par l'hydrate de potassium et l'eau de brome, comme dans le cas précédent.

E. S.

Dosage colorimétrique du soufre dans le fer en saumon — M. LINDSAY (*The school of mines quarterly*, 1902, p. 24). — La méthode imaginée par M. Lindsay est basée sur les faits suivants : lorsqu'on fait agir le chlorhydrate de diméthylparaphénylène-diamine sur l'hydrogène sulfuré en présence du chlorure de fer, il se forme du bleu de méthylène. On sait, en effet, que ce colorant prend naissance quand on oxyde la diméthylparaphénylène-diamine en présence de l'hydrogène sulfuré. De plus, M. Lindsay a observé que, lorsque la diamine est en excès et que le chlorure de fer est en quantité suffisante, l'intensité de la coloration obtenue est proportionnelle à la quantité d'hydrogène sulfuré présent. La réaction met en jeu 1 atome de soufre, 2 molécules de diamine, 2 molécules d' HCl et 6 molécules de chlorure ferrique. Il se produit, dans ces conditions, 1 molécule de bleu de méthylène, $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{Az}^3\text{SCl}$.

On opère de la manière suivante : 5 gr. du fer à analyser sont traités par HCl , et l'on recueille l'hydrogène sulfuré produit dans une solution de soude caustique, qu'on amène dans un ballon jusqu'au volume de 250 cc.

On prépare, d'autre part, une solution étendue et titrée de sulfure de sodium, en dissolvant 3 gr. 75 de sulfure de sodium cris-

tallisé et pur (Na^2S , $9\text{H}^2\text{O}$) par litre d'eau. On vérifie cette solution en la titrant au moyen de l'iode, puis on la dilue au $1/10$; on obtient ainsi une solution contenant 0 gr. 00005 de soufre par cc.

On fait alors un essai colorimétrique comparatif, en opérant de la manière suivante :

On place, dans un tube de Nessler, 5 cc. de la solution dans laquelle on doit doser le soufre, et, en même temps, on prépare des tubes témoins, en employant une quantité de liqueur titrée de sulfure de sodium contenant 0,000005, 0,000010....., etc., jusqu'à 0,001000 de soufre; on ajoute dans ces divers tubes 1 cc. 5 de SO^+H^2 dilué, puis on complète uniformément le volume de 50 cc. ; on ajoute alors 0 cc. 1 de la solution de diamine à 2 p. 100 et 0 cc. 05 de solution de chlorure ferrique à 10 p. 100; au bout de 30 secondes, la coloration bleue s'est produite, et il suffit de comparer la coloration du tube contenant la matière avec celle des types. Comme les 5 cc. de solution employée correspondent à 0 gr. 1 de l'échantillon à analyser, il suffit de multiplier par 1000 le résultat obtenu pour avoir la teneur en soufre p. 100 du fer mis en expérience.

Comme la solution de sulfure de sodium ne se conserve pas bien, on peut préparer des solutions types de bleu de méthylène. On prend, pour cela, du bleu méthylène BB; on en fait une solution au $1/1000$. En plaçant, dans le tube de Nessler, 0 cc. 1 de cette solution avec 1 cc. 5 de SO^+H^2 dilué, et complétant le volume à 50 cc., on obtient une intensité de coloration correspondant à celle que donne le tube renfermant 0 gr. 00003 de soufre.

Le bleu de méthylène étant souvent impur, il est nécessaire de vérifier sa pureté.

Au lieu d'employer la diméthylparaphénylène-diamine, on peut employer la paraphénylène-diamine, qui donne le violet de Lauth.

Dosage de l'acide sulfureux dans les conserves de fruits sulfités. — MM. W. FRESENIUS et L. GRUNHUT (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 33). Dans ce travail, les auteurs montrent les inconvénients que peut présenter la conservation des fruits au moyen de l'acide sulfureux. Les auteurs ont examiné différentes conserves, et voici les méthodes analytiques qu'ils ont employé :

Pour le dosage de l'acide sulfureux, on peut utiliser le procédé de distillation de B. Haas, modifié par Beythien et Bohrisch.

50 gr. de substance, finement divisée, sont introduits dans une fiole à distillation de 1 litre et arrosés avec 500 cc. d'eau; la fiole porte un bouchon à trois trous, qui laissent passer un tube coudé relié à un réfrigérant, un tube d'arrivée d'acide carbonique, qui descend jusqu'au fond de la fiole, et enfin, un tube à entonnoir

pour l'introduction de l'acide phosphorique. L'extrémité inférieure du réfrigérant est reliée à un tube de Peligot contenant une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Après avoir fait passer dans l'appareil, pendant une demi-heure, un courant d'acide carbonique lavé dans une solution de sulfate de cuivre, puis dans l'eau, on distille pendant 2 à 3 heures dans un courant de CO^2 ; on introduit alors 40-50 cc. de solution d'acide phosphorique à 25 p. 100, et l'on distille encore pendant une heure; dans le distillatum on détermine SO^4H^2 par pesée, après avoir chassé l'iode en excès. Contrairement à ce que prétendaient Beythien et Bohrisch, la quantité d'acide sulfureux qui est entraînée par l'acide carbonique seul, c'est-à-dire avant l'introduction de l'acide phosphorique, ne correspond pas à la partie engagée dans des combinaisons organiques. Cette différenciation est importante au point de vue physiologique; les travaux de M. Kipper(1) ont montré que l'acide sulfureux qui est introduit dans le vin par le soufrage des fûts n'y reste que pour une faible partie à l'état libre, tandis que la plus importante forme, avec l'aldéhyde, une combinaison relativement stable, dont la présence dans le vin est connue depuis longtemps. On dose séparément l'acide sulfureux sous ses deux formes en opérant de la manière suivante : 50 gr. de conserve, finement divisée, sont placés dans un ballon de 20 cc. avec 400 cc. d'eau distillée bouillie froide; on agite mécaniquement pendant une demi-heure; on complète le volume à 500 cc.; on agite et l'on filtre. Pour doser l'acide sulfureux total, on introduit dans une fiole 500 cc. de lessive sodique normale et 100 cc. de la solution précédente; on laisse reposer le mélange pendant 15 minutes; on ajoute alors au liquide alcalin 20 cc. de SO^4H^2 dilué au 1/5 et de l'empois d'amidon; on titre le liquide avec une solution d'iode contenant 1 gr. d'iode par litre, qu'on ajoute jusqu'à ce que la coloration bleue de l'iodure d'amidon persiste après une demi-minute. Pour doser l'acide sulfureux libre, on ajoute, à 100 cc. de la solution de fruits obtenue à froid, 10 cc. de SO^4H^2 au 1/5 et l'on titre aussitôt par l'iode.

Les auteurs ont appliqué cette méthode à différentes conserves; les doses d'acide sulfureux total concordent suffisamment avec les dosages obtenus par la méthode gravimétrique et la distillation; mais, en général, on ne trouve que très peu d'acide sulfureux libre.

E. S.

Sur la réaction du biuret et la réaction des sucres avec la solution cuivrique alcaline. — M. Ed. SCHAER (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 1). — En général, on recommande, pour effectuer la réaction du biuret sur les corps albumi-

(1) *Journ. f. prakt. Chemie* [N. F.] 46, p. 428.

noïdes, de traiter à chaud ou à froid le liquide à essayer par une certaine quantité de solution alcaline (lessive potassique ou sodique officinale), puis d'ajouter une petite quantité de sulfate de cuivre.

L'apparition de la réaction du biuret (aussi bien avec le biuret que pour la réaction des corps albuminoïdes) n'est pas liée à l'emploi exclusif d'alcalis caustiques énergiques, comme la potasse ou la soude, ni à celui du sulfate de cuivre. En ce qui concerne ce dernier point, la réaction apparaît avec d'autres sels cuivriques solubles, minéraux ou organiques, et Schlagdenhauffen avait déjà observé l'action oxydante spéciale du chlorure de cuivre sur des corps organiques en présence de substances alcalines. Dans la réaction du biuret, on peut remplacer l'hydrate de potasse ou de soude par d'autres corps très faiblement ou même à peine alcalins ; dans ce cas, il n'y a de changé que le temps nécessaire à l'apparition de la réaction, l'intensité de la coloration et l'influence de la température. C'est ainsi qu'on peut s'adresser à l'hydrate de baryte ou de chaux, au carbonate de sodium, à l'ammoniaque, à quelques bases organiques, comme la conine, la triméthyl ou triéthylamine, ainsi qu'à la pipéridine et même à des corps à réaction alcaline très faible, tels que l'oxyde de magnésium, certaines bases végétales, notamment l'atropine. Il est à remarquer que la réaction du biuret se produit aussi facilement que d'après le *modus* ordinaire, en employant des substances peu alcalines presque insolubles, surtout à température un peu élevée.

Par contre, différents corps plus ou moins alcalins, qui favorisent ou renforcent d'autres réactions oxydantes des sels de cuivre, sont sans influence sensible sur l'apparition de la réaction du biuret, lorsqu'on les emploie avec le sulfate de cuivre à la place de la lessive potassique ou sodique ; à cette classe de corps appartiennent certains sels à réaction alcaline, comme le bicarbonate de sodium, le phosphate de soude, le nitrite de soude, le borax, l'acétate de plomb basique, l'acétate d'aluminium ; puis un grand nombre de bases végétales, comme la morphine et la strychnine, l'aniline et certains de ses dérivés, par exemple l'acétanilide, enfin la diphénylamine, l'antipyrine, le glyocolle et l'urée. On voit qu'il y a une certaine irrégularité dans le mode d'action des substances alcalines, et l'explication n'en est pas encore trouvée.

L'auteur a aussi recherché si les combinaisons cyanées qui activent fortement l'action des sels cuivriques dans une série d'autres réactions oxydantes peuvent produire la réaction du biuret, en combinaison avec le sel de cuivre. Le résultat de cet essai a été négatif, comme du reste celui du mélange fortement oxydant de sel de cuivre et d'eau oxygénée.

L'ensemble de ces constatations, ainsi que certaines analogies

avec l'action de l'oxyde de cuivre dans les réactions des sucres, conduisent l'auteur à douter de l'explication de la réaction du biuret donnée par Schiff et d'autres, qui la font reposer sur la formation de la combinaison *biuret oxyde de cuivre-potasse*.

Il y a, en effet, une analogie remarquable dans le mode d'action du sulfate de cuivre et des autres sels cuivriques dans la réaction du biuret et la réaction sur les sucres, et l'on peut dire que les conditions qui permettent la réussite de la première par le contact du sel de cuivre, d'une substance alcaline convenable et d'un corps albuminoïde (ou le biuret) permettent aussi la réussite de la seconde. On sait, du reste, déjà que, dans la liqueur cuivrique pour l'essai des sucres, on peut remplacer la potasse ou la soude caustique par le carbonate de soude et l'ammoniaque ; la réaction réussit également avec l'hydrate de chaux ou de baryte et même avec l'oxyde de magnésium, qui est pourtant peu alcalin et très peu soluble. On peut, comme pour la réaction du biuret, employer le borax, mais certains sels, qui subissent aussi la dissociation hydrolytique, sont sans action, par exemple, le salicylate, le phosphate, le nitrite de sodium, l'acétate d'aluminium. L'acétate de plomb a une action positive, mais celle-ci serait due, d'après l'auteur, à la formation d'acétate de cuivre, qui, à lui seul, se comporte déjà vis-à-vis du glucose comme la solution cuivrique alcaline (réactif de Barfoed). La conine, la nicotine, la pipéridine et la triméthylamine provoquent aussi la réduction de l'oxyde de cuivre, tandis que d'autres bases, comme l'atropine et la codéine, sont sans action ; il en est de même pour l'aniline, l'acétanilide, l'antipyrine, le glyocolle et l'urée ; d'autres corps non basiques, comme les combinaisons cyanées, les sels haloïdes, l'eau oxygénée, le platine colloïdal, mais qui favorisent fortement l'action oxydante des sels de cuivre, sont, pour ainsi dire, indifférents.

Enfin, le sulfate de cuivre peut être remplacé par tout autre sel de cuivre soluble ; dans beaucoup de cas, avec des sels de cuivre organiques, la réduction de l'oxyde de cuivre est plus rapide et plus complète, surtout lorsqu'on fait agir comme alcali un corps faiblement basique.

Ces constatations amènent l'auteur à faire observer que l'action activante de certains corps, même faiblement alcalins, sur les sels de cuivre mérite de retenir l'attention pour l'étude de l'urine ; il se peut que, dans des conditions déterminées, on arrive à déceler, dans les urines pathologiques, la présence de petites quantités de substances basiques, en employant simplement du lévulose et une solution neutre d'un sel de cuivre.

E. S.

Dosage spectroscopique de l'acide borique. —
M. T. MURARO (*Gazz. chim. italiana*, 1902, suivant *Zeit. Rep.*,

1902). — Une solution à 2 p. 1.000 d'acide borique est versée goutte à goutte dans un verre contenant 50 cc. d'eau, jusqu'à ce que, par l'examen spectroscopique du mélange, la ligne B (α) et B (β) soit visible. On fait ensuite le même essai avec la solution à examiner. Du rapport des volumes respectifs employés pour obtenir les lignes spectroscopiques, on peut calculer la teneur en acide borique de la seconde solution ; celle-ci ne doit cependant pas trop différer de la solution type ; si elle en diffère très sensiblement, on doit ou la concentrer ou la diluer. La présence du potassium, du sodium ou du magnésium ne nuit pas ; dans ce cas, la solution doit être acidulée par HCl. S'il y a des sels de calcium ou d'autres métaux, on doit préalablement les précipiter par le carbonate ammonique ammoniacal. La méthode donne, suivant l'auteur, de bons résultats pour les eaux minérales.

Analyse du marbre de Carrare. — M. E. POLLACCI
(*Bollettino chimico farmaceutico*, 1902, p. 849).

Oxyde de calcium.....	553.8000
— de magnésium	5.8910
— de fer au maximum....	0.6834
— d'aluminium.....	0.5024
— de sodium.....	0.1334
— d'ammonium	0.1116
Chlore	0.4580
Anhydride carbonique.....	436.9600
— phosphorique.....	0.9650
— sulfurique	0.1800
— azotique.....	0.0025
— azoteux	0.0004
— silicique.....	0.0100
Matière organique.....	0.0790
Perte	0.2033
	<hr/> 1000.0000

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Les principes scientifiques de la chimie analytique. par W. OSTWALD, traduit sur la 3^e édition allemande, par A. HOLLARD. — 1 vol. in-8° de 220 pages, de la Bibliothèque technologique (C. Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris). — Prix : 3 fr. — La chimie analytique exige, de la part des chimistes qui s'y adonnent spécialement, de nombreuses connaissances pratiques, une grande habileté manuelle et l'expérience à laquelle rien ne peut suppléer. Tout cela suffira à faire un bon praticien ; ce n'est pas encore assez pour faire un analyste. Celui-ci

doit chercher à connaître les lois des phénomènes qu'il met en application chaque jour.

L'ouvrage d'Ostwald, dont M. Hollard vient de publier une traduction française, est, dans cet ordre d'idées, un de ceux que doivent lire les chimistes analystes.

Dans la première partie, l'auteur étudie successivement les caractères distinctifs des corps, puis leurs modes généraux de séparation, qui sont soit d'ordre physique, soit d'ordre chimique.

A propos de la séparation chimique des corps, l'auteur étudie la théorie des solutions : il montre comment s'y groupent les diverses sortes d'ions, puis comment se font les équilibres chimiques.

L'examen du processus des phénomènes chimiques conduit ensuite l'auteur à s'occuper de la vitesse de réaction.

Après avoir étudié les conditions dans lesquelles s'effectuent les séparations, l'auteur examine les principes de l'analyse quantitative.

La seconde partie du volume est consacrée à la description d'un certain nombre d'applications de principes généraux exposés dans la première partie. Enfin, l'auteur a indiqué quelques expériences à faire pendant les cours et qui servent à mettre en évidence les principes généraux qu'il a exposés.

Ainsi qu'on le voit, ce volume est des plus intéressants pour les analystes, auxquels nous en recommandons la lecture.

L'industrie des métalloïdes et leurs dérivés, par GUILLET, docteur ès sciences, ingénieur des Arts et Manufactures, professeur de technologie chimique au Collège libre des sciences sociales, 1 vol. de 184 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson éditeurs) — Prix : 2 fr. 50. — *L'Industrie des métalloïdes et de leurs dérivés* fait, en quelque sorte, suite à *L'Industrie des acides minéraux*. Dans ce nouveau volume, M. Guillet a suivi le même programme général que dans le premier. Étudiant les métalloïdes et leurs composés suivant l'ordre classique, l'auteur a divisé chaque chapitre en trois parties distinctes : l'une, ayant trait à l'historique et renfermant la description des méthodes anciennes ; l'autre, donnant l'étude complète de la fabrication selon les méthodes actuelles, telles que les a conçues la technique moderne ; la troisième, contenant tout ce qui est relatif au côté économique : prix de revient, débouchés, importations, exportations, producteurs et production, tarif des douanes et des transports, etc.

Nous insisterons sur l'importance de cette partie, qui est appelée à rendre de grands services. M. Guillet a été, en effet, le premier à bien montrer le côté économique des questions touchant à la chimie industrielle.

Parmi les chapitres qui ont attiré notre attention, nous citerons ceux relatifs à l'industrie de l'hydrogène, du chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène, de l'eau oxygénée, du soufre et du phosphore. A relater notamment la description des procédés électrolytiques. Enfin, pour montrer dans quels détails est entré l'auteur, nous ajouterons que la fabrication de produits nouvellement entrés dans l'industrie, le chlorure de sulfuryle, le chlorure de carbonyle, le sulfure de phosphore, a fait l'objet d'études spéciales.

Ce nouvel opuscule est donc appelé à rendre les mêmes services que le précédent.

La pratique des fermentations, par E. OZARD. — 1 vol. de 168 pages de l'Encyclopédie Léauté (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs). — Prix : 2 fr. 50. — En écrivant ce petit volume, l'auteur n'a évidemment pas voulu faire un traité relatif aux fermentations, mais examiner succinctement les diverses fermentations qui présentent un intérêt industriel, en indiquant, pour chacune, les principes essentiels qui doivent présider à sa bonne conduite.

L'auteur a surtout essayé de montrer que les fermentations ne sont pas dues à des phénomènes vitaux proprement dits, mais sont sous l'étroite dépendance de phénomènes d'ordre diastasique, c'est-à-dire purement chimiques.

Le début de l'ouvrage est consacré à une étude rapide des matières fermentescibles et des ferments eux-mêmes, puis l'auteur aborde l'étude monographique des diverses fermentations. Celle des matières sucrées vient d'abord, avec la fermentation des mélasses et des betteraves ; puis celle des matières amylacées ; un court chapitre est consacré à la bière ; un autre, plus important, à la fermentation de la grappe du raisin et à la fabrication du vin ; enfin, l'auteur termine en examinant rapidement diverses fermentations diastasiques de substances quaternaires.

Il était difficile de résumer en un petit nombre de pages un sujet aussi vaste ; l'auteur y est parvenu, et nous ne doutons pas que son volume ne rencontre un bienveillant accueil auprès des chimistes et de tous ceux qui, de près ou de loin, s'intéressent aux fermentations industrielles.

Petit dictionnaire des falsifications, par DUFOUR, 4^e édition. 1 petit volume de 192 pages (Alcan, éditeur, Paris). — Prix : 0 fr. 60. — Ce petit ouvrage s'adresse aux consommateurs, auxquels il indique des procédés simples et à la portée de tous, permettant de distinguer les produits de bonne qualité de ceux qui sont altérés ou falsifiés. Sans doute, ces procédés, en raison même de la simplicité qui est leur seul mérite, prêtent à la critique ; ils peuvent rendre des services, mais il est bon que ceux qui les emploient et qui sont presque toujours inexpérimentés, sachent qu'ils doivent rechercher auprès des gens compétents la confirmation des appréciations auxquelles ils ont été conduits.

Ce petit livre se termine par une notice sur le Laboratoire municipal de Paris.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

5^e Congrès international de chimie appliquée de Berlin. — Nous avons donné à nos lecteurs, dans le numéro des *Annales de chimie analytique* de mars dernier, quelques renseignements concernant le Congrès international de chimie appliquée qui doit avoir lieu à Berlin cette année.

Nous avons reçu du Bureau français de la 3^e section (mines, métallurgie et explosifs) une circulaire invitant les industriels et chimistes français à assister aussi nombreux que possible à ce Congrès. Ceux d'entre eux qui ne pourraient se rendre à Berlin et qui désireraient faire une communication peuvent en adresser le texte à M. Barthélemy, secrétaire de la 3^e section, 62, rue de Provence, à Paris, qui se chargera d'en donner lecture.

Nous publions ci-dessous la nomenclature des questions portées à l'or-

dre du jour de la 3^e section, et l'état actuel de ces diverses questions sera exposé dans des rapports dont sont chargés des sommités scientifiques et industrielles d'Allemagne :

1^o Détermination du soufre, du phosphore et du manganèse dans les produits métallurgiques.

2^o Méthodes pratiques pour le dosage de l'oxygène dans les fers fondus et dans les aciers.

3^o Pouvoir absorbant du fer carburé pour l'hydrogène à diverses températures.

4^o Le fer dans les rails de chemin de fer suivant la qualité, la forme et la masse.

5^o Emploi du courant électrique dans la production des fers de différentes sortes.

6^o Etat de la question de la fusion dite « pyriteuse ».

7^o La métallographie au service de la métallurgie.

8^o Méthodes pour l'épreuve des explosifs et, en particulier, des explosifs de sûreté.

9^o Statistique des accidents dans l'industrie des explosifs et déductions à tirer de cette statistique pour les mesures à prendre.

10^o Danger d'explosion des gaz comprimés contenus dans les bombes.

11^o Recherches faites pour trouver un produit pouvant remplacer le fulminate de mercure comme détonateur.

12^o Prescriptions dans le transport des explosifs.

13^o Sur la question du perchlorate dans la poudre noire et les dangers qui en résultent pour sa fabrication et son emploi.

14^o Progrès faits, pendant ces cinq dernières années, dans la production du gaz pour éclairage, chauffage et force motrice.

15^o Théories chimiques nouvelles pour l'explication des propriétés diverses des aciers à trempe naturelle.

Nous rappelons que les adhésions au Congrès doivent être adressées au Bureau du Congrès, 21, Marchstrasse, à Charlottenburg (près Berlin) ; elles peuvent également être adressées, soit à M. Silz, secrétaire général du Comité français, 156, boulevard Magenta, à Paris, soit à M. Barthélemy, secrétaire de la 3^e section, 62, rue de Provence, à Paris.

Association des Ingénieurs-conseils en matière de propriété industrielle. — Depuis bientôt vingt ans, les Ingénieurs-conseils, qui s'occupent tout spécialement de la garantie de la propriété industrielle sous ses trois formes légales (brevets d'invention, dépôts de modèles, marques de fabrique), ont créé une association dans le but d'unir leurs efforts pour étudier toutes les questions intéressant cette propriété industrielle, et, en particulier, arriver à une protection toujours plus complète et plus parfaite des droits de ceux qui créent, inventent, perfectionnent ou améliorent leur industrie et leur commerce.

Ces Ingénieurs-conseils ont été les promoteurs de la plupart des améliorations et des réformes qui ont été apportées dans la législation nationale et internationale concernant la propriété industrielle. Leur action s'était déjà produite au Congrès international de 1878 et avait contribué, pour une large part, à la Convention internationale du 20 mars 1883. Elle s'est manifestée d'une manière plus complète aux Congrès tenus à Paris en 1889 et en 1900, parce que les Ingénieurs-conseils, en matière de propriété industrielle, étaient alors groupés depuis 1884 en association.

Les Ingénieurs-conseils, qui ont collaboré à tant de réformes pour la garantie de la propriété industrielle, ont encore voulu élargir leur action en instituant, dans leur association, une *Cour d'arbitrage* pour juger les affaires de propriété industrielle.

Ces Ingénieurs-conseils, qui connaissent, par leur pratique journalière, toutes les difficultés, les lenteurs et les dépenses qui résultent des procès en contrefaçon et de tous les procès en général qui portent sur la propriété industrielle, ont cherché et trouvé le moyen simple et équitable de faire trancher ces litiges par des personnes particulièrement compétentes, habituées plus que toutes autres à ces affaires spéciales. Cette innovation recevra très certainement un accueil favorable du monde industriel et commercial, des inventeurs aussi bien que des négociants, fabricants et industriels.

Tous ceux qu'intéressent ces questions capitales de la propriété industrielle sur lesquelles reposent, nous devons le dire, les affaires industrielles reconnaîtront que l'Association des Ingénieurs-conseils vient de rendre un immense service au monde industriel et des affaires en instituant sa *Cour d'arbitrage*, sorte de tribunal industriel, pour juger les questions de contrefaçon.

Le siège de l'Association des Ingénieurs-conseils est 19, rue Blanche, à Paris.

Distinction honorifique. — Nous avons omis de signaler, dans le numéro de mars dernier, le nom de M. Lingrand, pharmacien à Paris, membre du Syndicat des chimistes, comme ayant été nommé *Officier d'Académie*. Nous lui adressons nos cordiales félicitations.

Société l'« Air liquide ». — La Société l'*Air liquide*, dont le siège est situé à Paris, 62, rue Lazare, nous informe qu'elle met tous les vendredis de l'air liquide à la disposition des personnes qui désirent s'en procurer pour des expériences ou pour des recherches scientifiques.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3^e.

CHIMISTE des Universités et de laboratoires industriels demande emploi. Références sérieuses. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales D. L.

A VENDRE *Annuaire de chimie* de MILLON et REISER, 7 vol. brochés. — S'adresser à M. Rocques, 2, place Armand Carrel.

LABORATOIRE A ACQUÉRIR Ingénieur-chimiste désire acquérir un laboratoire achalandé. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales A. C.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Essai du platine et principalement de ses alliages avec les métaux précieux.

Par M. E. NEVEU.

L'essai du platine et de ses alliages, d'après la méthode employée actuellement par les essayeurs, est faussé par l'argent qui reste dans le cornet traité à l'acide sulfurique et qui cause une surcharge d'autant plus sensible que le titre en platine est plus élevé.

J'ai essayé de séparer complètement cet argent par différents réactifs, mais, n'ayant pas obtenu des résultats constants, j'ai cherché à doser l'argent contenu dans les cornets platineux.

Il serait possible de les dissoudre dans l'eau régale et de peser le chlorure d'argent obtenu, mais le résultat est incertain, car les manipulations sont trop délicates.

J'ai alors cherché à doser cet argent par le procédé de Gay-Lussac ; afin d'y parvenir, il fallait inquarier le cornet avec un métal très fusible, très soluble dans l'acide nitrique et ne gênant pas l'essai par voie humide ; je me suis arrêté au cadmium.

La boîte de poids à l'or (1) étant généralement employée pour ce genre d'essai, tous les chiffres qui seront donnés se rapporteront à ce système.

Mode opératoire. — Les prises d'essais sont les suivantes :

Jusqu'à 300 milligr. de platine contenu...	1.000 milligr.
de 300 à 600 — — — ...	500 —
au-dessus de 600 — — — ...	250 —

Il faut ajouter de l'or chimiquement pur, de façon qu'il y ait, dans la prise d'essai, 4 parties d'or pour 1 de platine, car, au-dessous de cette proportion, les cornets sont susceptibles de se briser, ce qui cause presque toujours une perte.

On coupelle ensuite, et la première partie de l'essai se continue comme à l'ordinaire, mais il faut prendre soin de faire l'attaque à l'acide sulfurique sur une rampe isolée de celle qui sert aux départs à l'acide azotique, car une trace de vapeurs nitreuses suffit pour attaquer une petite quantité de platine, ce dont on

(1) Les poids de la *boîte de poids à l'or* employée par les essayeurs portent un nombre qui est en réalité le double de leur valeur réelle.
Exemple : le poids marqué 1.000 représente 500 milligr.

s'aperçoit facilement, l'acide sulfurique se colorant en jaune plus ou moins foncé ; si cela se produisait, l'essai devrait être rejeté.

Le cornet, après avoir été recuit, est pesé rigoureusement et introduit dans un creuset très lisse (les creusets à recuire sont très bons pour cet usage et peuvent servir plusieurs fois) ; on ajoute ensuite 8 fois son poids de cadmium, coupé en plusieurs morceaux ; on place par-dessus une quantité de cyanure de potassium telle que ce dernier recouvre l'alliage fondu ; puis on porte le creuset à l'entrée du moufle ; la flamme d'un bec Bunsen est suffisante. Il faut surveiller la fonte et retirer le creuset dès que l'alliage est fondu ; la grenaille apparaît alors brillante, sous la couche de cyanure ; on coule le tout dans un flacon à essai d'argent, rempli aux $\frac{2}{3}$ d'eau ; les grenailles se réunissent au fond du flacon, et le cyanure se dissout dans l'eau ; on décante celle-ci, et on lave à plusieurs reprises, afin d'éliminer complètement le cyanure ; après un dernier lavage à l'eau distillée, on ajoute 30 à 40 cc. d'acide azotique à 32° B ; l'attaque se produit déjà à froid ; lorsqu'elle se ralentit, on chauffe au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs nitreuses ; on introduit ensuite avec précaution 1 gr. d'argent (poids réel) ; puis on chauffe à nouveau jusqu'à dissolution complète.

On n'ajoute l'argent qu'en dernier lieu, car l'attaque de l'alliage de cadmium est violente, et il se pourrait que quelques gouttelettes fussent projetées au dehors, ce qui causerait des pertes dans les cas où la liqueur serait riche en argent.

On a, de cette façon, 1 gr. d'argent en solution, plus celui qui était contenu dans le cornet ; l'or et le platine sont restés en poudre ; il ne reste plus qu'à faire l'essai par voie humide, comme à l'ordinaire, mais, comme la prise d'essai a été pesée avec la boîte de poids à l'or, je me sers d'une liqueur demi-décime ; de cette façon, chaque centimètre cube ajouté correspond à 1 milligramme à déduire du poids du cornet.

Pour s'assurer que le cadmium employé ne contient pas d'argent, on fait un témoin avec 1 gr. d'argent et la même quantité de cadmium ajouté dans l'essai.

Remarques. — 1° Il faut avoir soin de ne pas fondre l'alliage à une chaleur plus forte que celle que j'ai indiquée, car tout le contenu du creuset serait projeté au dehors.

2° Il se peut que le platine se divise en poudre très fine, qui trouble la liqueur ; il suffit alors de laisser reposer à l'abri de la lumière.

3° Essayer le cadmium employé, qui ne doit contenir aucun métal susceptible de gêner l'essai.

4° Prendre toutes les précautions d'usage pour l'essai d'argent par voie humide.

5° On pourrait, au lieu d'ajouter 1 gr. d'argent fin dans la liqueur, employer le moyen suivant, déjà préconisé par M. Chaudet dans son ouvrage intitulé : *L'Art de l'essayeur*, c'est-à-dire précipiter le chlorure d'argent, qu'on lave avec soin, de façon qu'il ne retienne aucune trace de chlorure de sodium ou d'azotate d'argent; ajouter environ 2 gr. de ce chlorure fraîchement préparé dans la liqueur contenant les quelques millièmes d'argent à doser; ajouter 100 cc. d'eau distillée et continuer l'essai comme d'ordinaire. De cette façon, on évite une pesée d'argent et l'emploi de la liqueur normale.

6° On pourrait appliquer le principe de cette méthode pour doser l'argent dans les essais d'or contenant de l'argent.

Je n'ai pas parlé du dosage de l'or seul, les résultats étant exacts par la méthode habituelle; on pourra se rendre compte, par la lecture des tableaux suivants, des résultats que peut donner ce procédé, qui, dans les mains d'une personne ayant la pratique de ces essais, permet d'obtenir des résultats très exacts et, en tous cas, se rapprochant beaucoup plus de la vérité que ceux obtenus par les procédés actuels.

Essais faits avec le platine commercial et l'or chimiquement pur (inquartation 2 parties 1/2).

N°	OR	PLATINE	Titre trouvé en cornet	Argent trouvé	Titre réel
1	1200 milligr.	300 milligr.	1507 milligr.	10 milligr.	297 milligr.
2	1200 —	300 —	1510 —	12 —	298 —
3	1200 —	300 —	1517 —	19 —	298 —
4	1000 —	250 —	1255 —	7 —	248 —
5	1000 —	250 —	1262 —	13 —	249 —
6	1000 —	250 —	1262 —	14 —	248 —
7	1000 —	250 —	1264 —	16 —	248 —
8	1000 —	250 —	1267 —	19 —	248 —
9	1000 —	250 —	1265 —	16 —	249 —

Le platine employé dans ces essais est du platine pur du commerce, mais qui n'est pas à 1000/1000.

Essais d'alliages d'or et de platine.

N ^o	Prise d'essai	Or ajouté	Or contenu par gramme d'alliage	Poids des cornets obtenus	Titre platine Méthode ordinaire	Argent trouvé	Titre réel
	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.
1	1000	—	499.5	601	101.5	4	97.5
2	1000	—	499.5	599.5	100	3	97
3	1000	—	499.5	596.5	97	»	97
4	1000	1000	238	1417	179	4	175
5	1000	1000	241	1429	188	6	182
6	1000	—	546	564	18	»	18
7	1000	—	779	851	72	4	68
8	500	500	446	911	376	8	360
9	500	500	446	911	376	8	360
10	1000	750	478	1532	304	8	296
11	1000	300.5	330	787.5	157	8	149

**Sur le dosage électrolytique du plomb ; constitu-
tion du peroxyde de plomb,**

par M. A. HOLLARD.

On a toujours admis jusqu'ici que le peroxyde de plomb qui se dépose, à l'anode, d'une solution saline de plomb traversée par un courant, est du bioxyde PbO^2 , et l'on a donné, comme facteur analytique permettant de passer du poids du peroxyde déposé au poids du plomb correspondant, le nombre 0,866, qui repré-

sente le rapport $\frac{Pb}{PbO^2}$ des poids moléculaires du plomb et du bioxyde. Contrairement à cette assertion, nous avons trouvé : 1^o que le facteur analytique 0,866 est trop grand et qu'il se dépose à l'anode, outre le bioxyde PbO^2 , des superoxydes plus oxygénés encore que PbO^2 ; 2^o que la proportion de ces superoxydes est d'autant plus grande que la concentration du plomb dans le bain est plus faible.

Nous avons opéré sur une série de solutions de nitrate de plomb (obtenues avec des plombs très purs, de provenance différente), occupant toutes le même volume (300 cc.) et tenant toutes le même excès d'acide nitrique (12 cc. d'acide à 36°). Les quantités de plomb contenues dans ces solutions variaient avec chacune d'elles, depuis quelques milligr. jusqu'à 10 gr. Les électrodes (anode et cathode) dont nous nous sommes servis étaient en platine. Elles ressemblent à celles que nous avons

déjà décrites (1), quant à leur forme et à leurs dimensions, à cela près que l'électrode tronconique A, qui sert ici d'anode, est en toile de platine, au lieu d'être en feuilles de platine. Pour obtenir à l'anode des dépôts parfaitement adhérents et compacts, ce qui présente des difficultés spéciales pour de grandes quantités de plomb, nous avons employé une anode en toile de platine *platinée* (2), et nous avons introduit dans le bain une grande quantité de nitrate de cuivre (3) (correspondant à 10 gr. de cuivre). Ce nitrate ne déposait qu'une partie de son cuivre sur la cathode, tandis que la totalité du plomb se déposait sur l'anode à l'état de peroxyde. Chaque dépôt de peroxyde n'était pesé qu'après avoir été lavé (4), puis séché dans une étuve chauffée progressivement jusqu'à 200 degrés.

Nous donnons, dans le tableau suivant, la moyenne de nos résultats. La colonne I donne les poids de plomb contenus dans les différents bains ; dans la colonne II, se trouvent les facteurs analytiques correspondants $\left(\frac{\text{poids du plomb}}{\text{poids du peroxyde}} \right)$:

I gr.	II	III	I gr.	II	III
0,0106	0,740	0,740	0,5	0,854	0,850
0,02	0,764	0,764	1,0	0,852	0,852
0,03	0,790	0,790	2,0	0,8545	0,8545
0,05	0,802	0,802	2,5	0,855	0,855
0,07	0,824	0,824	3,0	0,856	0,856
0,1	0,838	0,835	5,0	0,859	0,859
0,2	0,842	0,843	10,0	0,861	0,861

Si nous traduisons ces résultats par une courbe, en portant en abscisses les valeurs de la colonne I et en ordonnées les valeurs de la colonne II, on voit que la courbe monte d'abord très rapidement jusqu'au point correspondant à 0 gr. 1 de plomb ; puis elle s'infléchit fortement, mais régulièrement, jusqu'au point cor-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1900, p. 248.

(2) La toile de platine réalise déjà une grande surface. Le *platinage* consiste à recouvrir électrolytiquement la toile d'une couche de platine dans un bain fortement acide (chlorhydrique), et contenant de l'oxalate d'ammoniaque. Nous obtenons ainsi une surface dont la rugosité est très apte à retenir de grandes quantités de peroxyde de plomb.

(3) L'heureuse influence du nitrate de cuivre sur la compacité du peroxyde de plomb a été signalée par M. Dandurand.

(4) A cet effet, sans détacher les électrodes, on les plonge, d'abord, pendant un instant dans un premier vase d'eau distillée, puis, *tout en laissant passer le courant*, dans un deuxième vase rempli d'eau distillée pendant 1/4 d'heure.

respondant à 0 gr. 6 ; le reste de la courbe est presque en ligne droite ou du moins à une courbure très faible, et elle tend à se rapprocher de la valeur 0,866, qu'elle ne semble d'ailleurs jamais pouvoir atteindre (voir l'interprétation des résultats).

Nous avons figuré, dans la colonne III, les points par lesquels passe la courbe. On voit qu'elle passe exactement par tous les points donnés par l'expérience, à l'exception des points correspondant aux abscisses 0 gr.1, 0 gr.2, 0 gr.5.

Interprétation des résultats. — Dans l'électrolyse de toutes ces solutions, la quantité totale d'oxygène qui se porte à l'anode pendant tout le cours de l'électrolyse est supérieure à celle que nécessite la formation exclusive du bioxyde PbO^2 . Cet excès d'oxygène, qui, pour les fortes concentrations en plomb, est, au début de l'électrolyse, nul ou tout au moins très faible, devient considérable pour les faibles concentrations ; en effet, la concentration de l'oxygène est la même dans toutes les solutions peu ou très concentrées en plomb, et elle reste constante pendant le cours de l'électrolyse. On conçoit donc qu'il puisse se former des superoxydes plus oxydés que PbO^2 , et que la proportion de ces superoxydes croisse avec la dilution.

Les facteurs analytiques qui correspondent aux plus faibles concentrations montrent que ces superoxydes sont d'ordre très élevé. Nous ne pouvons encore dire s'il s'agit d'un seul superoxyde très oxygéné, dont la proportion croîtrait au fur et à mesure que la solution est plus diluée, ou s'il s'agit d'une série de superoxydes, d'autant plus oxygénés qu'ils se sont formés à des dilutions plus grandes.

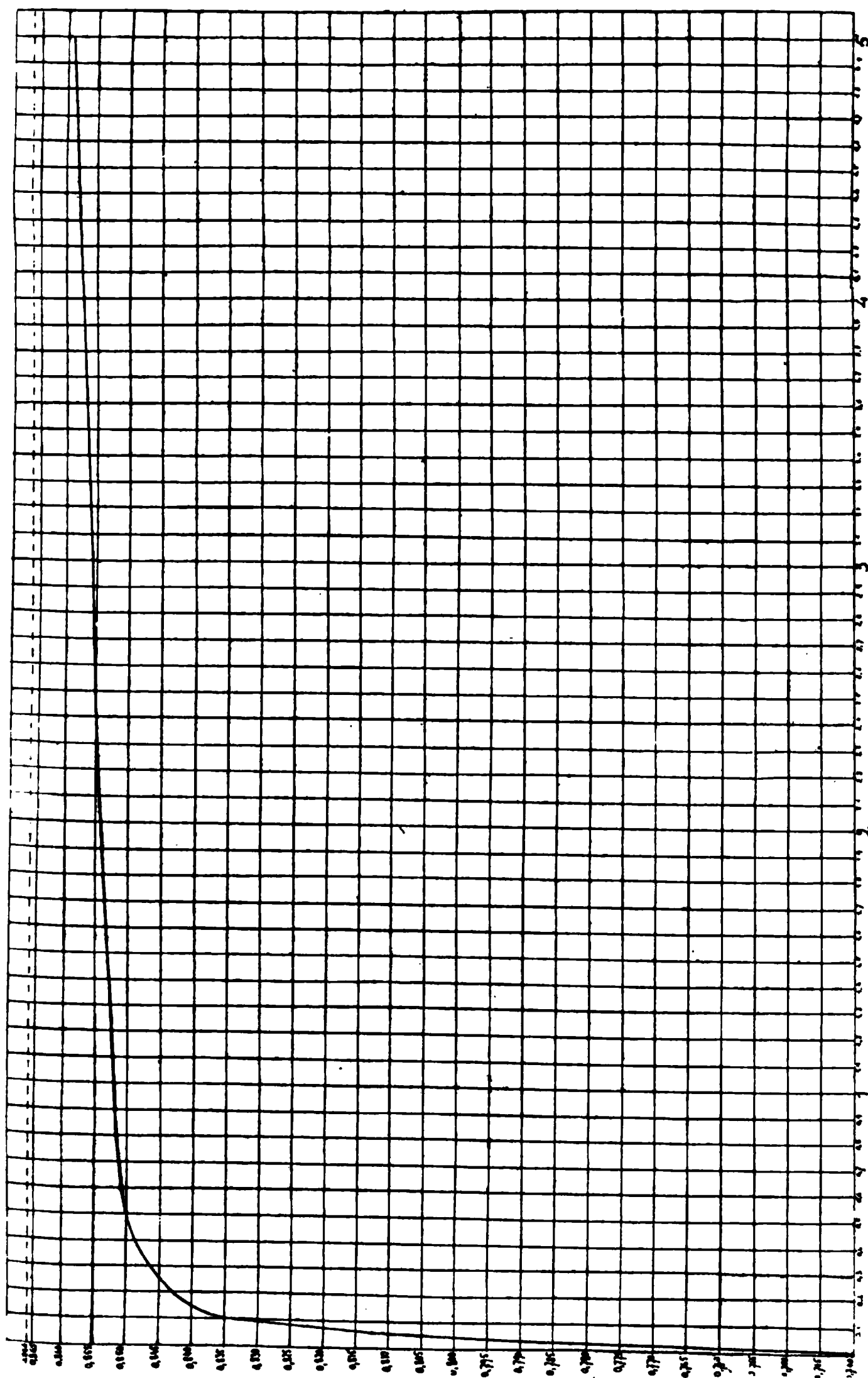
D'après les considérations qui précèdent, si nous prenons une solution suffisamment concentrée en plomb, il n'y a pas, au début de l'électrolyse, d'excès d'oxygène et il se forme une première couche de PbO^2 , puis, lorsque la concentration a diminué suffisamment, par suite du dépôt de peroxyde de plomb à l'anode, l'oxygène, dont la concentration reste constante, se trouve en excès par rapport au plomb ; il y a, par suite, formation de superoxydes en quantités qui croissent au fur et à mesure que la concentration du plomb diminue.

Cette interprétation est celle qui nous paraît la plus vraisemblable, mais il sera bon de l'affermir encore par quelques contrôles. Deux de ces contrôles s'imposent immédiatement :

1^o Faire un dépôt de peroxyde en solution qu'on maintiendra très concentrée, et vérifier que le dépôt est constitué par du PbO^2 pur ;

2^o Faire un dépôt de peroxyde en solution très diluée (quel-

ques milligrammes de plomb pour 300 cc.), en maintenant la concentration constante, jusqu'à ce qu'on obtienne une couche



Courbe des facteurs analytiques en fonction des concentrations des solutions.

épaisse de peroxyde, et vérifier que ce peroxyde a la constitution d'un superoxyde aussi oxygéné que celui qu'indique la courbe, à concentration égale.

Mais ce qui reste indépendant de l'interprétation, c'est l'erreur grave qu'on a commise jusqu'ici en analyse électrolytique, en admettant que le peroxyde de plomb électrolytique est du PbO^2 et que le facteur analytique est 0,866. La courbe et les tableaux que nous avons donnés permettront désormais d'avoir les facteurs analytiques correspondant à un grand nombre de teneurs en plomb.

Diminution du taux des lécithines dans les laits chauffés,

Par MM. BORDAS et SIG. DE RACZKOWSKI.

Poursuivant nos recherches sur l'acide phosphorique combiné à la matière grasse du lait, nous avons été tout naturellement conduits à étudier l'influence qu'exerce la chaleur sur les lécithines qu'il contient.

Il semble généralement admis qu'il n'y a pas de différences bien appréciables entre la digestibilité d'un lait cru et celle d'un lait bouilli ; certains auteurs prétendent même qu'il n'y a rien de changé dans la composition chimique d'un liquide organique comme le lait, lorsqu'il se trouve porté à l'ébullition.

De nos expériences, il résulte cependant qu'en ce qui concerne les lécithines, tout au moins, ces conclusions ne semblent pas justifiées. C'est ainsi que les dosages de lécithine, effectués sur un lait chauffé à feu nu pendant 30 minutes, ont donné les résultats suivants :

	Lécithine	
	En grammes par litre.	Diminution.
Lait non chauffé.....	0,252	»
Lait chauffé pendant 30 min. à 60 degrés.	0,216	14 p. 100
» » à 80 » ..	0,180	28 »
» » à 95 » ..	0,180	28 »

Comme on le constate par la lecture du tableau précédent, le chauffage du lait pendant 30 minutes à 95 degrés à feu nu produit une diminution de 28 pour 100 de la lécithine.

Si, au lieu de chauffer à feu nu, nous élevons la température au moyen d'un bain-marie, la perte observée est moins considérable.

	Lécithine.	
	En grammes par litre.	Diminution.
Lait non chauffé.....	0,365	»
Lait chauffé pendant 30 minutes à 95 degrés au bain-marie.....	0,310	12 p. 100

Enfin, si l'on chauffe le lait à 105-110 degrés dans un autoclave, pour le stériliser, on obtient une diminution sensiblement plus élevée que par le chauffage à 95 degrés à feu nu, et la perte est notable puisqu'elle atteint 30 pour 100 de la totalité de la lécithine.

	Lécithine			
	En grammes par litre.		Diminution.	
	I.	II.	I.	II.
Lait non chauffé.....	0,252	0,365	,	,
Lait stérilisé par chauffage pendant 30 minutes à 105-110 degrés dans un autoclave.....	0,160	0,255	30 p.100	30 p.100

On voit donc qu'il est toujours préférable, lorsqu'il s'agit de pasteuriser du lait, de faire cette opération en chauffant le lait au bain-marie, mais que néanmoins le lait ainsi chauffé perd environ 12 pour 100 de sa lécithine

La décomposition d'une partie de la lécithine dans les laits stérilisés à 105-110 degrés permet de saisir, dans une certaine mesure, le mécanisme des troubles digestifs qui ont été signalés chez certains nouveaux-nés soumis au régime exclusif d'un aliment aussi appauvri.

Analyse des apéritifs amers,

Par MM. SANGLÉ-FERRIÈRE et L. CUNIASSE.

Comme suite à notre récent travail sur l'analyse des absinthes du commerce (1), nous avons pensé qu'il serait possible d'appliquer aux apéritifs amers notre méthode de dosage des essences basée sur leur indice d'iode, ainsi que notre procédé d'absorption des essences à l'aide du noir décolorant, procédé qui permet d'effectuer l'analyse de l'alcool employé dans la fabrication de ces boissons dites apéritives.

Les apéritifs amers du genre de l'amer africain sont, pour la plupart, préparés avec des alcoolats parfumés obtenus par macération et distillation de plantes aromatiques, ou par simple infusion de ces plantes. Il arrive quelquefois qu'on mélange les produits de distillation avec ceux d'infusion ou encore qu'on emploie uniquement un mélange tout préparé d'essences.

Les formules de préparation peuvent donc varier à l'infini, mais elles se rapportent presque toujours au type suivant, que

(1) Sanglé-Ferrière et L. Cuniasse. *Nouvelle méthode d'analyse des absinthes présentée à l'Académie de médecine*. Dunod, éditeur, 1902.

nous empruntons au *Traité de la fabrication des liqueurs*, par M. J. Fritsch (1).

Amer, dit Picon

Calamus aromaticus	80 gr.
Ecorces d'oranges amères.....	2 kil. 500
Quinquina gris.....	100 gr.
Colombo.....	10 gr.
Cardamone.....	5 gr.
Aloès.....	5 gr.
Zestes de citrons frais (nombre) ..	4
Alcool à 95°	20 litres
Eau commune.....	5 litres

Mettre le tout dans l'alambic, chauffer pour le tranchage, laisser refroidir ; à l'infusion ainsi obtenue ajoutez :

Infusion de gentiane.....	1 litre
Amertume de cacao... ..	3 »
Infusion d'oranges fraîches	2 »
Liqueur curaçao ordinaire.....	5 »
Esprit d'oranges fraîches	2 »
Infusion de coing.....	3 »
Caramel dédoublé.....	3 »

Ajouter l'alcool et l'eau nécessaire pour faire 100 litres d'amer; celui-ci doit marquer 27° à l'alcoomètre (degré apparent).

Les extraits composés servant à préparer instantanément les amers contiennent plusieurs variétés d'essences; nous donnons ci-dessous la composition de l'un de ces types d'extrait assez répandu dans le commerce :

Essence d'orange.....	118 gr. 8
— de citron.....	120 gr.
— de curaçao.....	168 gr. 5
Alcool à 96°	1 kil. 400
Teinture de quinquina gris.....	800 gr.
— de gentiane	462 gr.
— de rhubarbe	900 gr.
Extrait de cacao	500 gr.

Cet extrait s'emploie à raison de 5 à 10 gr. par litre, dans un sirop alcoolisé, coloré au caramel.

Dans les amers préparés par distillation ou par infusion, la dose d'essences en dissolution est, en général, moins forte que dans l'absinthe, la proportion des produits aromatiques employés dans la fabrication étant relativement minime et le degré alcooli-

(1) Masson, éditeur, 1891, p. 384.

que des amers ne dépassant presque jamais 40°. Mais, lorsque ces spiritueux sont obtenus par simple macération de certains végétaux dans l'alcool, il y a lieu de considérer, indépendamment de l'effet physiologique de l'alcool et des essences, l'action que peuvent également exercer les alcaloïdes et certains glucosides, tels que l'aloïne, provenant des plantes employées.

D'autre part, l'emploi direct des mélanges d'essences préparés par certains commerçants présente l'inconvénient, comme nous l'avons constaté, d'introduire une dose d'essences supérieure à celle susceptible de s'y dissoudre et de laisser surnager à la surface du liquide alcoolique une couche huileuse d'essences.

Tout en étant en proportions assez faibles, les essences contenues dans les amers sont douées d'un pouvoir aromatique assez puissant pour masquer le mauvais goût de certains alcools du commerce provenant de distillations défectueuses, ou de l'emploi de flegmes alcooliques très chargés en impuretés, par suite de distillations successives et antérieures, ou encore de mélanges contenant des alcools dénaturés et en partie désodorisés.

Etant donnée la composition des amers, il nous a paru que l'analyse de ces spiritueux devait être complétée par les recherches suivantes :

1° Examen de l'alcool au point de vue de ses impuretés. — Dans le but de déterminer le titre alcoolique du produit et de séparer ensuite les essences, on distille 100 cc. aussi complètement que possible.

Après distillation, on ramène au volume primitif ; on prend le degré alcoolique et l'on conserve le distillatum, qui doit servir au dosage des essences.

Lorsqu'on connaît ce titre alcoolique, on applique le procédé que nous avons décrit pour l'analyse de l'alcool dans les absinthes (1), c'est-à-dire qu'on dilue l'amer de façon à obtenir 600 cc. de liquide à 25°, et l'on ajoute 40 gr. de noir spécial Poulenc PW.

On laisse en contact pendant 24 heures au moins, en agitant de temps en temps, puis on filtre. Cette opération est parfois un peu longue, selon la nature du produit ; il peut arriver que le liquide passe avec une légère coloration jaune, due au caramel. Dans tous les cas, il est sans odeur appréciable, et sa faible coloration ne gêne en rien, puisqu'une distillation élimine définitivement les matières fixes.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 41.

On distille 500 cc., comme pour les absinthes, et l'on recueille 300 cc.

Sur cet alcool, on dose les impuretés par fonctions chimiques. Les aldéhydes sont exprimées en éthanal, les éthers en acétate d'éthyle, les alcools supérieurs en alcool isobutylique. L'acidité est titrée directement sur le spiritueux non distillé et exprimée, selon l'usage, en acide acétique. On recherche l'alcool méthylique.

2° Dosage des huiles essentielles. — Les huiles essentielles contenues dans les apéritifs amers ou amers africains sont surtout l'essence d'orange ou de Portugal, l'essence de citron ou leurs succédanés de la famille des Hespéridées.

Ces essences appartiennent au groupe des essences à fonction aldéhydrique, ayant pour constituant principal le citral ; on y rencontre aussi le citronellal et le limonène. Pour les doser, nous employons un procédé identique à celui que nous avons adopté pour le dosage des essences dans l'absinthe (1), le coefficient servant à calculer la teneur en essences étant seul différent. Pour les amers, le nombre de cc. d'hyposulfite N/10 absorbés par les 50 cc. d'alcool $\times 0,0753$ donne la teneur en essences par litre.

L'essence de Portugal étant de beaucoup celle qui domine dans les liqueurs apéritives amères, nous avons pris, comme facteur permettant d'établir la proportion totale d'essences, le pouvoir d'absorption de l'iode de cette essence, qui est, en moyenne, de 3,42, et, pour simplifier les calculs, sachant que notre liqueur d'hyposulfite de sodium est normale décime, correspondante à la liqueur normale décime d'iode, nous avons déterminé le facteur 0,0753, qui donne directement la teneur en grammes par litre.

Nous avons, du reste, vérifié et constaté, par de nombreux dosages effectués sur des solutions titrées contenant des mélanges de ces essences, que ce facteur donne des résultats très satisfaisants.

3° Etude des matières fixes. — Ces spiritueux contiennent une quantité relativement grande et très variable de matières fixes en dissolution, dont la proportion varie entre 40 et 150 gr. par litre.

Dans cet extrait complexe, c'est généralement le sucre qui domine, puis le caramel, qui sert à colorer, et enfin les substances extractives des végétaux employés dans l'infusion et dans les quelles on trouve des principes amers, des glucosides, des alcaloïdes, etc.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 17.

Dosage de l'extrait sec. — Le poids de l'extrait sec est obtenu d'une façon suffisamment exacte en évaporant, à l'étuve réglée à 100 degrés, 10 cc. de spiritueux dans une capsule de verre plate ; après 8 heures d'exposition dans l'étuve, on peut considérer le poids obtenu comme constant.

Dosage du sucre. — Le sucre se trouve dans les amers à l'état de saccharose en partie interverti ; pour le doser, on prend 10 cc d'amer ; on chasse l'alcool, et l'on ajoute 5 cc. de perchlorure de fer en solution concentrée ; on chauffe pendant 10 minutes au bain-marie ; on laisse refroidir, et l'on sature l'acidité en ajoutant avec précaution une solution concentrée de carbonate de sodium ; on met une petite pincée de noir décolorant, et l'on complète au volume de 100 cc. avec l'eau distillée.

Après filtration, on dose sur 10 cc. de liqueur de Fehling ; ces matières réductrices trouvées peuvent être indifféremment exprimées en glucose ou en saccharose,

Recherche du caramel. — A 25 cc. d'amer, on ajoute au moins deux volumes d'alcool à 96° ; on filtre, afin de séparer les gommes et les dextrines ; on évapore l'alcool, et l'on ajoute une solution concentrée de chlorhydrate de phénylhydrazine dans l'acétate de sodium, qui donne, après une heure à froid ou immédiatement à chaud, un précipité floconneux rouge-brique.

Recherche des colorants de la houille. — Ces colorants sont peu employés dans les amers ; néanmoins, certains marchands de colorants et de produits pour distillateurs vendent un colorant brun spécial pour amer, qui contient un rouge-ponceau, du jaune de naphthol S et une petite quantité d'indigo.

Après s'être assuré de la présence de l'un des colorants de la houille, ponceau ou jaune de naphthol, passant dans l'alcool amylique ammoniacal, on peut séparer ces trois couleurs à l'aide du tour de main suivant :

On évapore à siccité, dans une capsule plate, la solution diluée ; on reprend à froid par l'éther acétique bien lavé et desséché, qui enlève le rouge et le jaune, en laissant le bleu ; la liqueur décantée est évaporée à siccité au bain-marie et reprise par une petite quantité d'eau, dans laquelle on ajoute une goutte de chlorure de baryum, pour précipiter le ponceau. Il suffit de filtrer pour séparer la matière colorante jaune, qui reste en solution.

Les autres colorants de la houille peuvent être recherchés par les méthodes générales connues.

Recherche des alcaloïdes et des glucosides. — Nous avons vu que le mode de préparation des amers par infusion présente l'inconvénient d'enlever aux plantes aromatiques employées une cer-

	Amer préparé au laboratoire avec de l'alcool pur et contenant 2 gr. d'essences par litre.	Amer alcool impur préparé au labo- ratoire et contenant 1 gr. d'essences par litre.	Amer alcool impur 1 gr. d'essences par litre.	Amer alcool très impur. 2 gr. d'es- sences par litre.	Amer du commerce contenant une dose anormale d'essence, qui surpasse la surface	Amer du com- merce 1	Amer du com- merce 2	Amer du com- merce 3	Amer du com- merce 4	Amer du com- merce 5	Amer du com- merce 6	Amer du com- merce 7
Degré alcoolique apparent	46	35,5	42	51,4	26	31,5	17,5	18,2	26,9	27,5	21,0	16
Densité à 15 degrés.....	0,9418	0,9585	0,9487	0,9316	0,9698	0,9636	0,9784	0,9778	0,9688	0,9682	0,9748	0,9798
Alcool 0/0 en volume.....	46	43	42,3	51,4	34,2	40,5	36	31	40	38	34	37
Extrait par litre.....	5,08	7,80	»	»	20,90	34,70	62,3	38,9	46,5	39,8	31,9	165,5
Couleur	dérivé de la houille 00	caramel 5°	dérivé de la houille 9°	caramel 12°	caramel 10	caram. 0°	caram. 0°	caram. 0°5	caram. 0,5	caram. 0,5	caram. 0	gde qte caramel. 0,5
Degré Savallesur l'al. à 50°					9,60	17,8	29,4	20,8	28,4	20,6	25	41,6
Mat réductrices en glucose												
EN MILLIGRAMMES POUR 100 CENTIMÈTRES CUBES D'ALCOOL A 100°.												
Acidité.....	26	42,7	147,5	152,9	119,2	112,5	266,6	301,9	168	151,5	197	162,1
Aldéhydes.....	2,2	5,5	8,5	13	85,2	4,1	6,8	13,8	6,1	4,6	20	17,8
Furfurol.....	néant	0,2	0,4	28	0,3	0,7	0,5	0,7	0,5	0,4	0,7	0,9
Ethers	16,7	36,5	96,3	765,5	37,7	33,5	38,6	57,2	35,2	61,6	37,7	37,7
Alcools supérieurs.....	néant	180	310	483,6	traces	néant	traces	traces	traces	traces	traces	traces
Coefficient d'impuretés...	44,9	254,9	562,7	1443,0	242,4	150,8	312,5	373,6	209,9	218,3	185,4	218,5
Alcaloïdes.	néant	néant	néant	néant	néant	présen. néant	présen. néant	présen. néant	présen. néant	présen. néant	traces néant	traces néant
Alcoïnes.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Acétone.....	»	»	»	présen.	»	»	»	»	»	»	»	»
Alcool méthylique.....	»	présence 0,95	présence 1,01	présen. 1,88	»	»	»	»	»	»	»	»
Essences en gr. par litre.	1,85				1,92	0,343	0,146	0,113	0,414	0,135	0,076	0,083

taine quantité de substances extractives pouvant contenir des alcaloïdes et des glucosides ; il y a donc lieu de rechercher ces corps, dont la présence, même à faible dose, est susceptible de causer de sérieux inconvénients.

Dans ce but, nous conseillons de suivre la méthode indiquée par M. Ogier dans son *Traité de chimie toxicologique* sous le nom de *Modification d'Otto* (p. 506). Mais, lorsqu'on veut simplement constater la présence de ces corps nocifs, ce qui est le cas général, et qu'on ne dispose que d'une faible quantité d'échantillon, on peut opérer de la façon suivante : on prend 100 à 200 cc. d'amer ; on chasse l'alcool au bain-marie, après avoir acidifié par un peu d'acide tartrique ; on laisse refroidir ; on sature par le carbonate de sodium, puis on épuise deux fois avec 500 cc. d'éther.

Ce dissolvant, séparé de la couche aqueuse, est filtré et mis à évaporer ; lorsqu'il ne reste plus que très peu d'éther, on en prélève une petite portion, pour rechercher les aloïnes à l'aide du procédé donné par M. Ogier dans l'ouvrage déjà cité (p. 698) et qui consiste à ajouter à la solution éthérée quelques gouttes d'eau et une faible quantité d'une solution concentrée de potasse, qui, dans le cas de la présence de l'aloès, donne une coloration rouge très sensible. Cette réaction peut être complétée par l'essai au sulfovanadate d'ammoniaque, qui, avec l'aloïne, donne une coloration brune, et par le chlorure d'or, avec lequel on obtient un précipité rouge-pourpre, etc.

Pour la recherche des alcaloïdes, on évapore complètement l'éther, et l'on traite le résidu par un peu d'acide chlorhydrique faible ; la solution obtenue est soumise aux réactifs généraux des alcaloïdes : réactif de Bouchardat, réactif de Tanret, acide picrique, etc.

Nous donnons ci-contre quelques analyses des principaux apéritifs amers du commerce et des amers préparés par nous avec des alcools de pureté différente.

Dosage du sucre dans le chocolat.

Nous avons reçu de M. Leys la lettre suivante, que nous nous empressons de publier :

« Je viens de prendre connaissance, dans les *Annales de chimie analytique* du mois d'avril, du travail de M. Woy ; ce travail était inconnu de moi.

« Si, pour évaluer le sucre vrai dans un chocolat, on se sert de la formule approchée de Schmitz, en appliquant le raisonnement

de M. Woy, on tombe effectivement sur une formule identique à la mienne. Mais, où mon travail diffère complètement de celui de M. Woy, c'est dans la marche suivie pour établir cette formule et nous arrivons au même résultat en suivant deux voies opposées.

« En vous priant d'insérer cette courte réponse, veuillez agréer, etc. ».

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

L'oxyde de fer en solution alcoolique. — M. A. MINCX (*Journal de pharmacie et de chimie*, 1902, p. 209). — L'alcool est aujourd'hui fréquemment logé dans des fûts en fer. Ce métal est loin de résister à l'action de l'alcool ; il passe dans le liquide des proportions appréciables d'oxyde de fer. M. A. Mincx a eu l'occasion d'examiner de l'alcool conservé depuis 1883 dans un récipient en fer. Cet alcool avait une teinte brune très foncée, dichroïque, et contenait 1,10 gr. à 1,25 gr. de fer par litre. Déjà des doses de 0,10 à 0,20 gr. de fer par litre communiquent au liquide une teinte analogue à celle du rhum.

D'après M. Couton, on se débarrasse facilement du fer contenu dans l'alcool en agitant celui-ci avec du bicarbonate de soude. Tout le fer se précipite. On arrive au même résultat par l'addition d'une trace de tannin.

L'auteur a recherché sous quelle forme le fer était dissous. Ses essais l'amènent à conclure que c'est à l'état d'hydrate colloïdal, F^2O^3, H^2O .

Nouveau réactif de la cystine. — M. ALI RIZA (*Bull. Soc. chim.* du 20 mars 1903, p. 249). — Suivant Benzinger, la cystine donne, avec le chlorure mercurique, un précipité blanc, formé par une combinaison de ces deux corps. La cystine ne donne pas de précipité avec le chlorure mercurique, mais, si l'on réduit la cystine avec l'étain ou le zinc et HCl, la cystine se dédouble en deux molécules de cystéine, qui donne alors un précipité avec le chlorure mercurique.

L'auteur a observé qu'en faisant agir, sur la solution de cystine en milieu acide, le sulfate mercurique acide préparé suivant la formule de M. Denigès, on obtient directement un précipité blanc, sans le secours d'un réducteur. Cette réaction, extrêmement sensible, peut être utilisée dans la lithoscopie, les autres sédiments des urines ne donnant pas de précipité semblable avec le sulfate acide de mercure.

Ce précipité, mis en suspension dans un peu d'eau et traité par l'hydrogène sulfuré, donne du sulfure de mercure, qu'on peut éliminer par filtration. La solution, évaporée, est traitée par l'ammoniaque ; on concentre la solution ammoniacale, et l'on obtient un dépôt de cystine en cristaux hexaédriques parfaitement visible au microscope.

Le précipité qui se forme est donc une combinaison de cystine et de sulfate mercurique.

Dosage de la vanilline dans la vanille. — M. A. MOULIN (*Bull. de la Soc. chim.* du 5 avril 1903, p. 278). — La méthode imaginée par M. Moulin consiste à faire agir AzO^3H fumant sur la vanille, de manière à transformer le groupe $\text{C}^6\text{H}^3\text{OCH}^3$, que renferme cette substance, en picrate de méthyle, dont la teinte jaune accentuée sert à effectuer un dosage colorimétrique.

Préparation de l'échelle colorimétrique. — On prend un poids connu de vanilline, par exemple 0 gr. 50 ; on les place dans un ballon, avec 20 cc. d'un mélange formé de 10 cc. de SO^4H^2 et 100 cc. d'acide acétique. Après dissolution complète de la vanilline, on ajoute quelques cristaux d'azotate de potasse ; on chauffe à 60 degrés environ pendant une heure, puis on laisse reposer pendant douze heures. Au bout de ce temps, la réaction étant complètement terminée, on verse le liquide acide dans une éprouvette de 100 cc. ; on lave le ballon à l'eau distillée à plusieurs reprises ; on complète le volume à 100 cc. ; on a ainsi une liqueur colorée type, dont chaque cc. correspond à 0 gr. 005 de vanilline ; on prélève alors successivement 2, 4, 6 cc. de liqueur ; on complète ces volumes à 100 cc. avec de l'eau distillée, de manière à constituer une échelle colorimétrique.

Analyse de la vanille. — On prélève, dans le lot de vanille à analyser, un échantillon de 3 à 6 gr., qu'on divise finement ; on introduit la vanille dans un flacon bouché à l'émeri et on l'épuise par 150 à 200 cc. d'éther à 62°, employé par fractions de 50 à 60 cc. Les liquides d'épuisement, réunis, sont additionnés de 10 gr. de noir animal ; on filtre le liquide décoloré et on lave à l'éther ; on distille ensuite ce dissolvant au bain-marie ; on ajoute, dans le ballon contenant le résidu de la distillation, 20 cc. du réactif acéto-sulfurique, et l'on chauffe au bain-marie pour favoriser la dissolution ; on ajoute alors quelques cristaux d'azotate de potasse, et l'on continue l'opération comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

On compare le liquide coloré ainsi obtenu avec ceux de l'échelle colorimétrique. Il est facile d'évaluer ainsi la teneur en vanilline à 0 gr. 005 près.

Dosage des phénols dans les médicaments. — M. Et. BARRAL (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} février 1903). — La méthode employée par M. Barral est basée : 1° sur la propriété que possèdent les phénols libres d'être entraînés par la vapeur d'eau ; 2° sur ce qu'un grand nombre de phénols sont solides et insolubles dans l'eau ; 3° sur la propriété des phénols solubles dans l'eau ou liquides de former, avec le brome, des bromophénols insolubles dans l'eau.

M. Barral prend une cornue tubulée de 150 à 200 cc., dans laquelle il introduit une quantité du médicament à essayer correspondant environ à 0 gr. 20 ou 0 gr. 30 de phénols ; il ajoute 2 à 3 cc. d'HCl et 75 cc. d'eau ; il adapte à la cornue un réfrigérant Liebig, et il distille au bain de sable ; il recueille 40 à 50 cc. de distillatum ; il ajoute de nouveau dans la cornue 40 à 50 cc. d'eau, et il distille de nouveau ; il procède à une troisième distillation, dans les mêmes conditions, et, si le troisième distillatum donne un précipité avec l'eau de brome, il fait une quatrième distillation.

Lorsque le médicament essayé contient des phénols à poids moléculaire élevé, solides, insolubles ou peu solubles dans l'eau, ces phénols se condensent dans le réfrigérant ; M. Barral les fait tomber, avec une pissette, dans le vase à précipiter contenant le liquide distillé ; il filtre le liquide sur un filtre taré desséché sur SO^4H^2 ; il lave avec un peu d'eau les phénols insolubles restés sur le filtre ; il dessèche le filtre et son contenu sur SO^4H^2 , et il pèse ; il a ainsi le poids des phénols insolubles.

Il ajoute ensuite un excès d'eau bromée au filtratum, et il se forme des bromophénols insolubles ; après un repos de douze à vingt-quatre heures, il filtre sur un filtre taré, desséché sur SO^4H^2 ; il lave avec un peu d'eau froide, et il dessèche le filtre et son contenu sur SO^4H^2 ; il a ainsi un poids P' de bromophénols, qui comprend le poids du phénol soluble P et celui du brome B ; or, 80 de brome ont remplacé 1 d'hydrogène ; on a, pour le poids des phénols solubles :

$$P = P' - B + \frac{1}{80} B = P' - \frac{79}{80} B.$$

M. Barral dose le brome des bromophénols à l'état de bromure d'argent, après chauffage au rouge avec la chaux. Pour avoir le poids total des phénols, on ajoute le poids P à celui des phénols insolubles primitivement obtenu.

Si le phénol est à l'état d'éther, il faut le saponifier par la potasse alcoolique et éliminer l'alcool dans le vide sur SO^4H^2 , avant de le soumettre aux opérations ci-dessus indiquées.

Les cafés pauvres en caféine. — M. G. BERTRAND. (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'octobre 1902). — Nous

avons publié dans ce Recueil (année 1901, p. 106) un article de M. Bertrand signalant le café de la Grande-Comore, produit par le *Coffea Humblotiana*, comme ne contenant pas du tout de caféine.

Etant donné qu'un certain nombre de personnes sont privées de prendre du café parce que la caféine leur occasionne soit des insomnies, soit d'autres désordres plus sérieux, M. Bertrand s'est demandé s'il ne serait pas possible de faire prendre à ces personnes du café de la Grande-Comore ; il a donc fait des essais ayant pour but de voir si ce café, une fois torréfié, donne une infusion ayant la saveur et le parfum des cafés ordinaires ; malheureusement, les graines de *Coffea Humblotiana* renferment une substance amère, la *cafamarine*, dont on ne peut les débarrasser entièrement par la torréfaction ; il en résulte que leur infusion possède une saveur désagréable.

On pourrait vraisemblablement, par des procédés de culture convenables, atténuer et faire disparaître ce défaut, mais M. Bertrand a pensé qu'il serait possible, en soumettant tous les cafés à l'analyse, d'en trouver une sorte contenant assez peu de caféine pour pouvoir être consommée par les personnes auxquelles l'usage du café est nuisible.

Il s'est donc procuré un assez grand nombre de sortes de café, et voici les résultats de ses analyses :

Noms des espèces	Lieux d'origine	Caféine
<i>Coffea arabica</i>	Guinée française.....	1.60 p. 100.
— —	Abyssinie.....	1.04 —
— —	Tahiti.....	1.07 —
— —	Tonkin.....	0.75 —
— —	Nouvelle-Calédonie....	1.00 —
— — (variété moka)	—	0.83 —
— — (variété petit moka)....	Guadeloupe	1.20 —
— —	Indes françaises.....	1.10 —
— —	Grande-Comore.....	1.34 —
— <i>Liberica</i>	Java	1.45 —
— —	Congo français.....	1.06 —
— —	Madagascar	1.37 —
— <i>camphora</i>	Congo français	1.97 —
— <i>laurina</i>	Nouvelle-Calédonie....	0.63 —
— <i>Congensis</i>	Congo français	1.19 —
— <i>stenophylla</i>	Guinée française	1.52 —
— —	Soudan	1.70 —
— <i>Mauriatiana</i>	Guinée française.....	0.07 —
— <i>Humblotiana</i>	Grande-Comore.....	0.00 —
— <i>Cazengo</i>	Congo français	1.85 —

Les chiffres qui précèdent prouvent que la quantité de caféine

contenue dans les graines de café varie dans des proportions assez considérables suivant l'espèce et suivant le lieu de production ; c'est ainsi qu'on voit le *Coffea arabica* contenir 0,83 p. 100 de caféine à la Nouvelle-Calédonie et 1,60 p. 100 à la Guinée française.

Ils montrent, en outre, qu'il existe une espèce, le *Coffea Mauriatiana*, qui est si pauvre en caféine (0,07 p. 100), qu'on peut le considérer comme dépourvu de caféine.

M. Bertrand, qui n'a pas eu à sa disposition une quantité assez considérable de ce café, n'a pas recherché si, après torréfaction, il donne une infusion agréable. Si ce but est atteint, il appartiendra aux cultivateurs coloniaux d'améliorer et de multiplier une espèce destinée à rendre de réels services à une catégorie importante de consommateurs.

Rapport de l'urée aux matières fixes de l'urine ; évaluation des matières fixes par l'extracto-densimètre. — M. VADAM (*Bulletin des sciences pharmacologiques* d'octobre 1902). — On sait que la totalité des matériaux azotés ingérés dans l'alimentation ne se transforme pas en urée et qu'une partie de ces matériaux est éliminée à l'état de créatine, créatinine, sels ammoniacaux, leucomaïnes, alcaloïdes, corps amidés, etc. Le rapport azoturique, c'est-à-dire le rapport de l'azote de l'urée à l'azote total, permet de connaître la quantité de matériaux qui sont incomplètement transformés ; chez l'homme sain, ce rapport est de 90, ce qui veut dire que 90 p. 100 de l'azote total se trouvent dans l'urine à l'état d'urée, et 10 p. 100 à l'état de déchet incomplètement oxydé.

Un autre rapport, celui de l'urée aux matières fixes, peut rendre les mêmes services que le précédent, et M. Vadam estime même que ce rapport donne des indications susceptibles de renseigner plus utilement le médecin ; en effet, l'urine contient, en dehors des substances azotées autres que l'urée, des hydrates de carbone qui peuvent subir, sous l'influence de certains états pathologiques, une surproduction notable, qu'il est intéressant de constater et qui échappe lorsqu'on se borne à la détermination du rapport azoturique.

Pour déterminer d'une manière simple et pratique le poids des matières solides, on peut avoir recours à la densité. Hæsera a montré qu'on peut obtenir approximativement le poids des matières fixes par litre en multipliant les deux derniers chiffres de la densité par le coefficient fixe, 2,33. Mercier propose d'additionner le poids de l'urée et les deux derniers chiffres de la densité.

M. Vadam a étudié la corrélation qui existe entre la densité et le poids des matières extractives ; il a constaté que les chiffres indiqués par Amann en 1897 sont suffisamment exacts, à la condition de n'être employés que pour des urines contenant une proportion de sucre inférieure à 50 gr. et d'albumine inférieure à 20 gr. par litre.

M. Vadam a fait construire un densimètre spécial, auquel il donne le nom d'*extracto-densimètre* et qui permet de prendre une densité irréprochable, la correction de température pouvant être faite grâce au thermomètre fixé dans la carène de l'instrument et accompagné d'une table de correction.

Muni du poids sensiblement exact des matières solides, on établit immédiatement le rapport de l'extractif à l'urée.

En définitive, l'organisme, à l'état de santé, transforme les matériaux alimentaires ; les hydrates de carbone sont transformés en eau et en acide carbonique ; les matériaux azotés se transforment en urée ; si ces transformations s'effectuent mal, il y a nutrition ralentie, et alors, voici ce qui arrive :

Dans le premier dédoublement, celui des hydrates de carbone, prennent naissance des corps ternaires qui sont : l'acide lactique, l'acide benzoïque, l'acide succinique, l'acide phénique, des acides gras volatils (formique, acétique, butyrique, etc.) *Le rapport de l'urée aux matières fixes donne la mesure de ce déchet.*

Dans le deuxième dédoublement, celui des matières azotées, on voit se former : la leucine, la carnine, la guanine, la tyrosine, la cystine, l'allantoïne, les leucomaines, l'acide oxalorique, l'urobiline, les matières colorantes, etc. *Le rapport azoturique donne la mesure de cet autre déchet.*

Il y a tout intérêt à connaître ces indications.



REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique du zinc. — M. J. E. CLENELL. (*Chemical News*, 1903, p. 121). — Parmi les méthodes simples employées pour la détermination du zinc, il faut citer la méthode au sulfure et celle au ferrocyanure.

Ces deux méthodes exigent un indicateur. Dans le cas de la méthode au sulfure, un sel de plomb, de l'hydrate ferrique et du nitroprussiate de soude sont communément employés. mais le point final est très difficile à déterminer. Le point final de la méthode au ferrocyanure est donné par l'acétate d'uranium, mais il ne peut être considéré comme absolument exact.

Dans la méthode imaginée par l'auteur, le zinc est précipité par une solution de sulfure de sodium de concentration connue, ajoutée en léger excès, cet excès étant déterminé en retour par une solution de cyanure double de potassium et d'argent, qui donne lieu à la réaction suivante :



Les solutions nécessaires sont les suivantes :

Solution de sulfure de sodium. — La concentration la plus convenable est d'environ 0,2 p. 100.

Solution de cyanure double d'argent et de potassium. — On la prépare en ajoutant une solution de nitrate d'argent à une solution de cyanure de potassium à 2 à 3 p. 100, et cela, jusqu'à ce qu'il se produise un précipité permanent de AgCy ; on laisse déposer pendant quelque temps, puis on filtre.

Solution de nitrate d'argent. — Toute solution diluée de titre connu, peut être employée; mais la plus favorable est celle qui contient 5 gr. 215 de nitrate d'argent par litre; 1 cc. de cette solution = 0 gr. 001 de zinc.

Solution d'iodure de potassium. — Solution à 1 p. 100.

Il est très utile d'avoir une solution titrée de zinc, qu'on prépare soit avec du zinc métallique pur, soit avec du sulfate de zinc recristallisé, de façon que la solution contienne 0,5 à 1 p. 100 de zinc.

Mode opératoire. — La solution renfermant le zinc à titrer est rendue fortement alcaline, soit avec de la soude caustique, soit avec de l'ammoniaque; on la fait bouillir; on la dilue, et l'on filtre, si c'est nécessaire.

On ajoute un volume déterminé de la solution de sulfure de sodium, qui doit être employée en léger excès, de façon à précipiter la totalité du zinc. Le mélange est agité; on peut y ajouter un peu de chaux pour favoriser la précipitation. Le liquide surna-

geant ou une partie aliquote de celui-ci est filtré et additionné d'un excès de solution de cyanure double d'argent et de potassium. Le précipité de sulfure d'argent se dépose généralement très rapidement, et il est très aisément filtré et lavé (il est aussi nécessaire, dans quelques cas, d'ajouter une petite quantité de chaux). On ajoute au filtratum environ 5 cc. de la solution d'iodure de potassium, et l'on titre avec la solution de nitrate d'argent, jusqu'à obtention d'une coloration jaunâtre persistante.

1 gr. de KCy = 0 gr.3 de Na²S = 0 gr.25 de Zn.

H. G.

Dosage et séparation des cyanates, cyanures, sulfo-cyanures et sulfures. — M. J. MILBAUER. (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 77.) — A. *Dosage des cyanates.* — Dans un appareil à dosage d'ammoniaque, on fait bouillir, pendant une demi-heure, une quantité connue de cyanate avec SO⁴H² étendu, ou avec du bisulfate de potassium. Après refroidissement, on ajoute de la lessive de soude, et l'on recueille dans de l'acide titré l'ammoniaque qui se dégage; 1 cc. SO⁴H² N/10 correspond à 8 millig. 118 de KCyO.

B. *Dosage des cyanures.* — Maisel a recommandé le dosage par distillation; les produits du déplacement par un acide, après condensation dans un réfrigérant, sont dirigés dans un polysulfure alcalin; la distillation terminée, l'excès de polysulfure est précipité par l'oxyde de plomb, et, dans le filtratum, on titre le sulfocyanure formé. L'auteur a modifié la méthode de Maisel en recueillant CAz dans une lessive de potasse et décomposant le cyanure formé par le sulfate acide de potassium; la réaction est quantitative, et, en présence d'une quantité suffisante de sulfate potassique, elle est terminée en 1/4 d'heure. La lessive qui a absorbé CAz est neutralisée presque complètement par AzO³H étendu, puis titrée avec la liqueur d'argent N/20, d'après la méthode de Liebig; on emploie comme indicateur quelques gouttes d'une solution de chlorure ou d'iodure de potassium.

C. *Analyse d'un mélange de cyanate et de cyanure.* — Pour doser séparément le cyanure et le cyanate de potassium, l'auteur emploie la distillation avec le bisulfate potassique. Lorsqu'on ajoute du bisulfate potassique à une solution de cyanure et de cyanate, et qu'on porte à l'ébullition, le cyanogène du cyanure se dégage, et le cyanate est hydrolysé avec formation de sulfate d'ammonium et d'acide carbonique. Une ébullition d'une demi-heure suffit pour déterminer la décomposition complète des deux corps. Après le départ du cyanogène, qui est titré dans la lessive comme il a été dit plus haut, on place au dessous de l'extrémité du réfrigérant un flacon contenant de l'acide titré; au moyen d'un tube à entonnoir, on introduit un excès de lessive dans le ballon

de distillation, et il ne reste plus qu'à déplacer l'ammoniaque, qu'on titre ensuite.

D. *Analyse d'un mélange de cyanate et de sulfocyanure.* — Une solution de sulfocyanure de potassium, bouillie pendant une demi-heure avec du sulfate acide de potasse, n'éprouve pas de décomposition. La solution renfermant du cyanate et du sulfocyanure alcalin est additionnée de sulfate acide de potasse et portée à l'ébullition. Après une demi-heure d'hydrolyse, on ajoute la lessive, pour déplacer l'ammoniaque, que l'on titre ; après refroidissement et acidification par AzO^3H , on titre le sulfocyanure par la méthode Volhard ou mieux celle de Henriques.

E. *Analyse d'un mélange de sulfocyanures et de cyanures.* — Le cyanogène est déplacé par le sulfate acide de potassium et titré comme il a été dit en B. Dans le résidu de la distillation, on dose le sulfocyanure comme ci-dessus.

On peut aussi opérer suivant la méthode Treadwell, c'est-à-dire déterminer d'abord le cyanogène par titrage d'après le procédé Liebig, puis ajouter un excès de solution titrée de nitrate d'argent et évaluer, d'après la méthode Volhard, la quantité correspondant au cyanure et au sulfocyanure.

F. *Analyse d'un mélange de cyanure de potassium, de sulfocyanure et de cyanate.* — On déplace, d'abord, le cyanogène du cyanure, puis l'ammoniaque résultant de l'hydrolyse du cyanate, et enfin, on titre le sulfocyanure dans le résidu. Il faut veiller à ce que, pendant la distillation, le liquide soit constamment en mouvement dans le réfrigérant, ce qui, avec moins de 1 gr. de cyanate, peut être atteint en retirant temporairement le brûleur ; dès que le liquide monte trop haut, on fait rentrer de l'air dans l'appareil par le robinet de l'entonnoir. Cependant, lorsque la prise d'essai contient beaucoup de cyanate et de cyanure, il se produit brusquement de forts dégagements gazeux (de cyanogène et d'acide carbonique), et il faut, pour éviter des pertes de cyanogène, mettre, dans la boule moyenne du réfrigérant, un bâtonnet de potasse pure ou employer une lessive concentrée, qui assure l'absorption rapide de CO^2 .

G. *Analyse d'un mélange de cyanures, cyanates, sulfocyanures et sulfures.* — L'auteur a utilisé la propriété qu'a le cadmium d'être précipité par l'hydrogène sulfuré dans une solution de cyanure alcalin. Il s'est assuré qu'il ne se précipite pas de sulfate de cadmium à chaud ou à froid lorsqu'on ajoute du bisulfate de potassium en présence de cyanure, de cyanate ou de sulfocyanure de potassium ; il s'est assuré également que le sulfure de cadmium n'éprouve pas de décomposition pendant une ébullition d'une demi-heure, en solution acide, avec le cyanure de potassium.

Dans le ballon de l'appareil de distillation, on fait bouillir la solution de bisulfate potassique et de sulfate de cadmium ; lorsque l'air est expulsé, on introduit la solution contenant le mélange de

sulfure, cyanure, sulfocyanure et cyanate de potassium ; il se précipite du sulfure de cadmium, et il se dégage du cyanogène et de l'acide carbonique. Le cyanate est ensuite hydrolysé. Pour éviter le passage d'hydrogène sulfuré avec le cyanogène, il faut que le tube de l'entonnoir à robinet descende jusqu'au fond du ballon, afin que le liquide ne vienne pas en contact avec les vapeurs.

Ce premier déplacement terminé, on sépare par filtration le sulfure de cadmium ; la filtration est facilitée par l'addition au liquide de quelques gouttes d'éther.

Le sulfure, lavé à l'eau et à l'alcool, est séché à 100 degrés et pesé. Le filtratum est soumis à une nouvelle distillation, afin de déplacer l'ammoniaque correspondant au cyanate. Dans le résidu, on titre le sulfocyanure, après addition d' AzO^3H et de sulfate ferrico-potassique.

L'auteur a cherché à doser l'azote contenu dans les cyanures, les cyanates et les sulfocyanures. On peut, dans ce but, ajouter à la prise d'essai un polysulfure alcalin, qui transforme, après chauffage, le cyanure en sulfocyanure, dont l'azote est dosable par le procédé Kjeldahl. On peut aussi ajouter quelques gouttes de formoline, qui donne, avec le cyanure, une combinaison double ; il se forme vraisemblablement le sel potassique de l'oxyacétonitrile $\text{H}^2\text{COK.CAz}$. L'azote peut en être également dosé par le procédé Kjeldahl. Ce dernier procédé est même préférable au traitement par le polysulfure alcalin, qui hydrolyse partiellement le cyanate, ce qui donne une perte d'ammoniaque.

E. S.

Préparation du nitromolybdate d'ammoniaque destiné au dosage de l'acide phosphorique. — M. AD. MERCIER (*Bull. de l'Assoc. belge des chimistes*, oct. 1902, p. 389). La formule qui donne à l'auteur les meilleurs résultats, tant au point de vue de la facilité de sa préparation que de l'exactitude des dosages de l'acide phosphorique, se compose de :

100 gr. d'acide molybdique du commerce
144 cc. d'ammoniaque à 10 p. 100 ($D = 0,9593$)

On amène le volume à 500 cc. avec l'eau distillée.

Cette solution neutre est filtrée et versée doucement dans un litre d' AzO^3H (densité = 1,20). Il ne faut pas verser AzO^3H dans la solution de molybdate neutre.

Après quelques jours de repos à la température ordinaire du laboratoire, on filtre pour séparer le précipité jaune de silicomolybdate d'ammoniaque qui s'est déposé.

L'ancienne formule des laboratoires belges est plus difficile à préparer et dépose plus facilement de l'acide molybdique par simple ébullition.

La solution de nitromolybdate d'ammoniaque utilisée pour les dosages de l'acide phosphorique ne doit pas renfermer plus de 85 à 86 gr. de molybdate d'ammoniaque, alcalimétriquement neutre, par litre.

La solution de nitromolybdate d'ammoniaque ci-dessus indiquée précipite instantanément et complètement l'acide phosphorique des solutions acides (AzO^3H) des phosphates et des superphosphates.

Le citrate d'ammoniaque contenu dans les solutions de superphosphate, de phosphate précipité et d'engrais composés n'entrave nullement la précipitation de l'acide phosphorique par ce nitromolybdate.

Titration de la dureté de l'eau au moyen de la solution aqueuse de savon. — M. A. GAWALOWSKI (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1902, p. 748). — L'auteur emploie l'oléate basique de sodium en solution aqueuse, au lieu de la solution alcoolique neutre de savon. L'acide oléique donne, avec le sodium, un oléate neutre; celui-ci fournit une solution limpide avec peu d'eau, mais, à une plus forte dilution, il se sépare un oléate acide qui est insoluble et un oléate basique soluble. Le premier est en écailles presque microscopiques, qui causent le trouble opalescent des solutions étendues. Lorsqu'on agite celles-ci avec du papier à filtrer divisé et qu'on filtre plusieurs fois, on obtient des solutions limpides d'oléate basique de sodium, qui constituent le nouveau réactif de titrage. Le mot *basique* a ici une signification limitée, car on ne constate la basicité avec aucun indicateur. Cette solution aqueuse de savon a, vis-à-vis de la solution alcoolique, l'avantage de fournir une mousse plus persistante, car il n'y a plus de vapeur d'alcool dans le flacon à agitation; de plus, son titre est plus constant, parce qu'il n'y a plus à craindre l'évaporation de l'alcool. Une faible addition de teinture de carmin et l'emploi d'un flacon en verre vert clair rendent plus sensible la fin du titrage, et la mousse blanche formée se distingue très nettement. On prépare la liqueur avec du savon à la graisse de coco; on fait macérer celui-ci dans 40 à 50 fois son poids d'eau bouillie et refroidie; on décante le liquide clair; on passe sur un linge, et, après avoir coloré avec la teinture de carmin, on établit le titre avec une solution de chlorure de calcium de richesse connue. L'auteur recommande de conserver la solution savonneuse dans des flacons verts.

E. S.

Action de l'eau distillée sur le plomb. — M. FRANCK CLOWES (*Chemical News*, 1902, p. 168). — On sait que le plomb est attaqué par l'eau distillée; celle-ci contient, après un contact suffisamment prolongé, du plomb en solution, et il se forme en

même temps un dépôt blanchâtre. Le plomb dissous est de l'hydrate de plomb, et le dépôt est un hydrocarbonate contenant trois molécules de carbonate pour une molécule d'hydrate plombique.

L'hydrate plombique provient de l'action exercée sur le métal par l'oxygène dissous dans l'eau, et l'acide carbonique intervient ultérieurement pour former un hydrocarbonate de plomb.

M. Clowes a fait des expériences ayant pour but de rechercher si l'acide carbonique favorise l'action oxydante de l'oxygène.

Il a, d'abord, placé des lames de plomb brillantes dans l'eau distillée bouillie et privée, par conséquent, d'oxygène, et il a opéré dans une atmosphère d'hydrogène ou dans le vide; ces lames de plomb n'ont pas été, pour ainsi dire, attaquées, attendu qu'il s'est dissous seulement 0 partie 3 de plomb pour 1 million de parties d'eau, et encore on peut admettre que cette attaque est due à ce que l'eau n'avait pu être entièrement privée de l'oxygène qu'elle contenait en dissolution.

Lorsque le plomb est placé dans l'eau, en opérant dans des atmosphères différentes, l'action est plus énergique; dans une atmosphère d'oxygène, l'eau dissout 0.023 p. 100 de plomb; dans l'acide carbonique seul, 0,008 p. 100; dans une atmosphère composée de volumes égaux d'oxygène et d'acide carbonique, le chiffre était à peu près le même que dans l'acide carbonique seul; au contraire, dans une atmosphère composée de 8 volumes d'oxygène pour 1 volume d'acide carbonique, l'attaque du plomb était à peu près égale à celle exercée en présence d'une atmosphère d'oxygène seul.

M. Clowes conclut que l'oxygène dissous dans l'eau distillée est seul cause de l'action de l'eau distillée sur le plomb; l'acide carbonique ne favorise nullement cette action et n'intervient qu'ultérieurement pour former de l'hydrocarbonate de plomb.

On a prétendu que la présence des bactéries dans l'eau est cause de l'action exercée par l'eau sur le plomb; or, l'auteur a constaté que l'action est aussi énergique en faisant intervenir de l'air filtré sur un tampon d'ouate et en se servant d'eau stérilisée placée sur du plomb fondu dans un vase stérilisé.

Certaines substances chimiques peuvent contrarier l'action dissolvante de l'eau; c'est le cas pour l'acide sulfurique et les sulfates; l'acide carbonique et les carbonates réussissent moins bien; l'eau de chaux gêne peu l'action oxydante et, en quantité assez considérable, elle semble la favoriser. H. C.

Recherche de l'acide tartrique ordinaire au moyen de l'acide tartrique gauche. — M. J. N. BRONSTED (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 15). — Lorsqu'on mélange à froid une solution aqueuse à 1 p. 100 d'acide tartrique avec de l'acétate

de calcium en faible excès, il se sépare, au bout de quelques minutes, de petits cristaux brillants de tartrate de calcium $\text{CaC}^+\text{H}^+\text{O}^6, 4\text{H}^2\text{O}$. Si la concentration n'est que de 0,1 p. 100, le précipité n'apparaît qu'après 2 à 3 heures ; dans des solutions plus étendues, il ne se produit plus rien. Si l'on ajoute au mélange resté clair quelques gouttes d'une solution d'acide tartrique gauche, aussitôt ou quelques secondes après, le liquide se trouble, par suite de la formation d'un précipité brillant, lequel se transforme bientôt en un dépôt blanc qui se rassemble graduellement ; celui-ci est formé par le racémate de calcium $\text{CaC}^+\text{H}^+\text{O}^6, 4\text{H}^2\text{O}$, qui, comme on le sait, se distingue des tartrates correspondants par une moindre solubilité. Avec des solutions de concentration plus élevée, environ 0,5 p. 100 et plus, la réaction est moins caractéristique ; on doit, par conséquent, n'opérer que sur des solutions diluées. Si l'on opère sur des solutions de concentration extrêmement faible, il faut un repos plus prolongé pour obtenir une précipitation. La faible solubilité du racémate de calcium est encore accentuée par la présence en excès des ions de calcium et d'acide tartrique gauche. Il ne faut pas que cet excès soit trop considérable, afin de ne pas précipiter de tartrate gauche, ce qui est facile à éviter du reste, en utilisant l'acide tartrique gauche en solution très diluée. D'autre part, on peut facilement différencier les deux précipités par l'examen microscopique ; on constate normalement des agrégats d'aiguilles en forme de gerbes ou de cercles très caractéristiques, tandis que le tartrate gauche est en cristaux prismatiques. Lorsque la solution contient des corps qui donnent également des précipités avec l'acétate de calcium, on ajoute un excès de ce dernier et l'on filtre ; on ajoute ensuite l'acide tartrique gauche. On peut ainsi retrouver de petites quantités d'acide tartrique en présence d'une grande quantité d'acide oxalique. Des essais faits en vue de la séparation quantitative n'ont pas donné de résultats, mais, par contre, on peut doser l'acide racémique par précipitation à l'aide de l'acétate de calcium. Inversement, on peut doser le calcium en le précipitant par le racémate d'ammonium en solution acétique.

E. S.

Nouvelle réaction de la saccharine. — M. WAUTERS (*Bull. de la Soc. de pharmacie de Bruxelles*, 1903, p. 30). — Lorsqu'on chauffe une trace de saccharine avec un peu de phloroglucine en solution sulfurique, le liquide prend une teinte violet-noirâtre. Si l'on étend d'eau distillée, la liqueur obtenue possède une coloration violette extrêmement intense.

Cette réaction permet de reconnaître la présence de très faibles quantités de saccharine, mais elle exige, pour se produire avec toute la netteté désirable, que la saccharine soit dans un état de

pureté convenable ; c'est ainsi qu'elle reste incertaine lorsque l'on opère sur le résidu de composition complexe qu'on obtient par la méthode ordinairement suivie pour la recherche de cette substance dans les denrées alimentaires, telles que la bière, le vin, etc.

Recherche microchimique des alcalis et des acides. — M. F. EMICH (*The Analyst.*, 1902, p. 289). — Cette recherche se fait au moyen d'une soie teinte au tournesol : on fait bouillir la soie dans une solution aqueuse de tournesol légèrement acidulée par SO^4H^2 ; au bout de trente minutes, la soie est teinte ; sa couleur est violet rougeâtre ; on la lave dans un courant d'eau ; on la sèche et on la conserve dans l'obscurité.

La soie bleue est préparée en trempant la soie rouge obtenue précédemment dans de l'eau rendue légèrement alcaline, lavant rapidement, puis pressant entre des doubles de papier à filtrer et séchant.

Pour effectuer la recherche, on prend un brin de soie, qu'on fixe sur un fragment de cire et qu'on coupe avec des ciseaux bien aiguisés, de façon à ne laisser qu'un centimètre environ de libre. Ce petit fragment est purifié avec une goutte d'alcool et examiné avec le microscope, pour être sûr de l'absence d'impuretés, puis, une gouttelette du liquide à examiner étant placée sur une surface convenable, le bout du fragment de soie y est introduit ; après évaporation du liquide, on examine de nouveau au microscope.

Les plus petites quantités d'alcalis ou d'acides peuvent être décelées par cette méthode.

H. C.

Nouvelle réaction pour la recherche de la morphine. — M. C. REICHARD (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 95). — Cette réaction est intéressante, d'abord par sa grande netteté, ensuite parce qu'elle cesse de se produire lorsqu'il y a en présence une certaine quantité d'eau.

On dissout dans SO^4H^2 concentré de l'anhydride titanique (TiO^2) pur et en quantité aussi grande que possible ; le réactif doit être limpide et épais, et il suffit, pour assurer la dissolution, de chauffer le mélange des deux acides et de laisser refroidir. Si, à cette solution, on ajoute quelques petits fragments de morphine ou d'un de ses sels, il se produit une coloration noire au point de contact ; cette réaction est très caractéristique et excessivement nette ; au lieu d'employer le produit solide, on peut opérer avec des solutions très concentrées.

Pour opérer sur de plus grandes quantités de liquide, il faut laisser couler le réactif sur les parois du verre, afin que celui-ci ne se mélange pas au liquide ; on observe, au point de contact

des deux couches, une zone noire, rouge ou jaune brunâtre, selon la concentration. Lorsque l'acide titanique et le sel de morphine existent en fortes proportions, il se forme, en faisant agir des quantités égales de liquides, soit 1 cc., une solution dont la couleur varie du jaune brun au rouge et qui se décolore si l'on ajoute 1 à 2 cc. d'eau.

Si l'on dilue dans l'eau la solution sulfurique d'acide titanique, on ne peut plus obtenir de coloration, même en ajoutant de grandes quantités de morphine en solution ou à l'état solide.

La coloration noire donnée par le sel de morphine dans les conditions indiquées plus haut se change, par agitation, en une belle coloration brun-rouge, qui persiste pendant plusieurs jours.

La réaction peut servir à la recherche de l'acide titanique.

L'auteur indique encore les réactions suivantes de la morphine :

1^o 2 à 3 cc. d'une solution de métavanadate d'ammoniaque au 1/1000 sont acidifiés par SO^4H^2 ajouté goutte à goutte, de façon à faire disparaître la coloration jaune qui apparaît d'abord ; dans ce liquide, on ajoute le sel de morphine à essayer, de préférence à l'état solide, et l'on chauffe s'il est nécessaire ; il se produit une coloration vert-clair ; celle-ci est bleu-verdâtre clair avec une solution vanadique plus diluée. La coloration est très stable et il ne se forme pas de précipité après plusieurs heures ;

2^o On dissout 0 gr. 1 de tungstate de sodium commercial dans 100 gr. d'eau ; on ajoute quelques gouttes d' HCl ou de SO^4H^2 , puis, après avoir agité, on ajoute immédiatement le sel de morphine à l'état solide ou en solution aussi concentrée que possible. Il se forme une coloration violette ou bleu-clair ; il se précipite, au bout de quelques heures, de l'acide tungstique, et la coloration disparaît ;

3^o On peut aussi utiliser la faculté réductrice de la morphine sur l'acide chromique ; on dissout 0 gr. 01 de bichromate de potassium dans 10 parties d'eau ; à 5 cc. de cette solution, on ajoute quelques gouttes de SO^4H^2 concentré, et l'on agite, puis on verse goutte à goutte une solution concentrée de sulfate de morphine. La coloration jaune de la solution chromique passe au vert-clair en 20 à 30 minutes. La réaction est plus nette lorsqu'on emploie 10 fois la quantité de chromate ; elle est très stable et persiste pendant plusieurs heures, comme celle du métavanadate d'ammonium.

E. S.

Recherche de l'apomorphine dans le chlorhydrate de morphine. — M. H. HELCH. (*Pharmaceutische Post*, 1902, p. 757). — D'après la Pharmacopée germanique (4^e édition), on doit s'assurer que le chlorhydrate de morphine est exempt d'apomorphine, et, pour faire cette vérification, on prend 5 cc. d'une solution de chlorhydrate de morphine au 1/30, qu'on additionne

d'une goutte de solution de carbonate de potasse ; le précipité qui se forme doit être blanc et ne pas se colorer en vert à la longue, et, si on le traite par le chloroforme, ce dissolvant ne doit pas se colorer en rose.

M. Helch a constaté que ce procédé permet de caractériser l'apomorphine lorsque le chlorhydrate de morphine n'en contient que 1 centigr. pour 10 gr. de morphine.

D'après l'auteur, il existe une autre réaction plus sensible et plus rapide : on ajoute à la solution de chlorhydrate de morphine une solution de bichromate de potasse ; l'apomorphine, si le sel de morphine en contient, s'oxyde immédiatement, et, si l'on traite par le chloroforme, celui-ci se colore en violet-rouge ; on peut ainsi caractériser l'apomorphine dans un sel de morphine n'en contenant que 3 milligr. pour 10 gr.

Dosage de la strychnine et de la brucine dans la noix vomique. — M. DOWZARD (*Chemical News*, 1903, p. 99). — On mélange 5 à 10 gr. de poudre de noix vomique avec une solution de 2 gr. de carbonate de soude sec dans 10 cc. d'eau ; on dessèche au bain-marie, et l'on réduit en poudre le résidu de l'évaporation ; on extrait à l'appareil Soxhlet avec un mélange de 3 parties de chloroforme et une partie d'alcool absolu, jusqu'à ce qu'une petite quantité du liquide d'extraction, évaporé à siccité, ne donne plus qu'un résidu insignifiant. La solution ainsi obtenue est filtrée, si cela est nécessaire, et transvasée dans un entonnoir à séparation ; on lui ajoute 15 cc. de SO^4H^2 à 4 p. 100 ; on agite pendant cinq minutes ; on sépare et l'on répète deux fois ce traitement, en employant, dans les deux cas, 10 cc. de SO^4H^2 . Les solutions acides, réunies, sont filtrées sur un tampon de coton additionnées d'un excès d'ammoniaque et épuisées trois fois avec le chloroforme, en employant 15, 10 et 5 cc. de dissolvant. Les solutions chloroformiques sont filtrées sur un petit filtre mouillé avec du chloroforme ; les alcaloïdes s'obtiennent par évaporation du dissolvant.

Le mélange des alcaloïdes étant obtenu, la séparation de la strychnine se fait de la manière suivante : on dissout ce mélange dans 25 cc. de SO^4H^2 à 2 p. 100 (on chauffe si cela est nécessaire pour aider à la dissolution) ; on filtre et on lave le filtre avec la même solution, jusqu'à ce que le volume liquide total soit de 50 cc. ; on laisse refroidir, et l'on ajoute 5 cc. d' AzO^3H ($D = 1.42$) ; on mélange ; on laisse en repos pendant 50 minutes ; on transvase dans une boule séparatrice contenant 15 cc. d'ammoniaque ($D = 0.89$) et 10 cc. de chloroforme ; on agite le mélange pendant cinq minutes ; on transvase le dissolvant dans une autre boule à séparation, et le liquide alcalin est extrait avec 10 cc. de chloroforme.

Les solutions chloroformiques ainsi obtenues sont agitées, à

trois reprises différentes, avec 15 cc. d'une solution contenant 44 cc. d'eau et 1 cc. d'ammoniaque ($D = 0,89$), de manière à enlever une petite quantité de matière colorante. La solution de strychnine est évaporée dans une fiole tarée. On sèche à 100 degrés jusqu'à poids constant.

La brucine est déterminée colorimétriquement par comparaison avec une solution type et titrée de brucine anhydre additionnée d' AzO^3H .
H. C.

Conservation des échantillons d'urine destinés à l'analyse. — M. VARGES (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1902, p. 175). — Le choix des antiseptiques qui peuvent être ajoutés à l'urine, pour assurer sa conservation, est subordonné à la nature des éléments qui doivent être dosés; mais, s'il s'agit d'une analyse complète, il est nécessaire de choisir une substance incapable d'exercer une influence sur le dosage des divers éléments que contient l'urine.

Les essais de M. Varges ont porté sur les substances suivantes : sublimé (0 gr. 25 pour 1,500 cc. d'urine), biiodure de mercure et oxycyanure de mercure (0 gr. 10 pour le même volume d'urine), quinosol et fluorure de sodium (1 gr.), acide salicylique (1 gr. 50), chloroforme (10 cc.). Dans ses expériences, M. Varges a recherché ou dosé le sucre, l'albumine, l'indican, les pigments biliaires, l'acétone et l'acide acétylacétique.

Au point de vue de l'odeur et de l'aspect, le biiodure et l'oxycyanure de mercure, le quinosol et le chloroforme assurent la conservation de l'urine; le sublimé, le fluorure de sodium et l'acide salicylique réussissent moins bien. De plus, le sublimé et le fluorure de sodium ont l'inconvénient de précipiter l'albumine.

Pour le dosage du sucre, les chiffres trouvés ont été les mêmes avec les divers antiseptiques essayés, sauf pour l'acide salicylique, avec lequel les chiffres sont un peu trop faibles.

Le dosage de l'acidité est gêné par l'addition des antiseptiques.

La recherche ou le dosage de l'indican, des pigments biliaires, de l'acétone, de l'acide acétylacétique n'est pas gêné, sauf par le chloroforme, qui fausse le résultat du dosage de l'acétone.

M. Varges conclut en recommandant plus particulièrement le biiodure et l'oxycyanure de mercure

Glycérine phéniquée pour la recherche de l'albumine dans l'urine. — M. FUHS (*Medical Record*, 8 mars 1902). — Le réactif proposé par l'auteur, pour la recherche de l'albumine dans l'urine, est une solution à parties égales d'acide phénique dans la glycérine; on sait que l'acide phénique coagule l'albumine; l'auteur ajoute de la glycérine afin de prévenir la formation d'une émulsion permanente de l'acide phénique dans l'urine.

Pour faire l'essai, on prend, dans un tube à essai, 2 cc. de solution glycérophéniquée, et l'on ajoute 2 cc. d'urine filtrée; on agite; il se produit un trouble si l'urine est albumineuse.

Causes de la saveur et de l'odeur de betterave dans le lait et le beurre. — M. TH. GRUEBER (*Biedermanns Centralblatt*, 1902, p. 716). — L'odeur et la saveur de betterave, qui apparaissent parfois dans le lait, le beurre et la crème, sont dus à la présence d'une bactérie spéciale, que l'auteur est parvenu à isoler et à étudier en cultures pures; il lui a donné le nom de *Pseudomonas carolæ*. Ce microorganisme se multiplie de préférence à une température de 6 à 10 degrés, en donnant au lait une réaction alcaline; lorsque la température augmente, l'alcalinité diminue, en même temps que l'intensité de l'odeur, et, à 34—36 degrés, on ne remarque plus de changement dans le lait, même au bout de plusieurs semaines. La bactérie ne forme pas de spores. Son action est favorisée par l'addition de bactéries du sol, par exemple du *Streptotrix odorifera*. Quand on ajoute au lait ou à la crème une culture pure de la bactérie, le beurre obtenu prend l'odeur caractéristique de betterave. On s'est assuré que les matières odorantes ou savoureuses de la betterave, de l'huile de moutarde et d'autres substances n'ont pas la propriété de donner au lait produit les qualités en question.

Pour se préserver de l'action de cette bactérie, il suffit de pasteuriser le lait ou la crème, E. S.

Composition de la graisse humaine. — M. HERMANN JAECKLE (*Zeits. f. physiologische Chemie*, t. XXVI, p. 53). — Les recherches de l'auteur ont porté sur la graisse d'individus sains, morts par suite d'accidents ou de maladies aiguës.

Les résultats obtenus par lui sont les suivants :

	Graisse d'adultes.	Graisse d'enfants.	Graisse de lipomes.
Densité . . .	0.9179	»	»
Indice de saponification .	193 à 199	204	180 à 199
Indice d'iode .	62 à 73	47 à 58	59 à 77
Acide oléique.	70 à 81 p. 100	55 à 67 p. 100	68 à 71 p. 100
— palmitique	17 à 21 —	—	7.8 à 25 —
— stéarique.	5 à 6.3 —	—	1.5 à 6 —
Lécithines .	0.073 —	—	0.015 à 7.21 —
Cholestérine .	0.2442 —	—	0.34 à 1.70 —

La cholestérine a été obtenue en saponifiant la graisse, traitant le savon par l'éther de pétrole et évaporant la liqueur.

Les lécithines ont été calculées en dosant le phosphore dans la graisse au moyen de la méthode Bénédict.

Pour la détermination de la nature et de la proportion des

acides gras, l'auteur a préparé un savon de plomb, qu'il a traité par la benzine à chaud ; il a séparé les acides gras solides au moyen de précipitations fractionnées, sous forme de sels de magnésie, et il a identifié les acides isolés dans les divers fractionnements, d'après la méthode de Kraft, sous forme de sels d'argent, et non sous forme de sels de baryte, l'argent étant plus facile à doser que la baryte.

L'aspect du tableau ci-dessus montre que la graisse humaine ne contient que de l'acide oléique, de l'acide stéarique et de l'acide palmitique. La graisse des enfants est moins riche en acide oléique que celle des adultes.

En définitive, la composition de la graisse humaine ne diffère guère de celle de la graisse des autres mammifères.

La graisse des lipomes a une composition très variable.

Matières colorantes servant à colorer les saucissons, viandes et conserves. — M. J. FRANKFL (*Arb. kais. Ges. Amt.*, 1902, suivant *Zeits. f. Unt. d. Nahr. und Genussm.*, octobre 1902). — *Rouge sang.* — Poudre brunâtre, soluble dans l'eau en rouge, insoluble dans l'alcool ; elle est composée de Ponceau 2 R, de 15 p. 100 d'eau, 6,6 p. 100 de sel marin et 21 p. 100 de borax.

Jus de viande rouge-sang. — Solution rougeâtre, dont la couleur n'est altérée ni par les acides ni par les alcalis. Sa densité est de 1,0163 ; le résidu sec est de 2,7 p. 100 ; il renferme 31 p. 100 de sel marin, 12 p. 100 de borax ; la matière colorante est la même que ci-dessus

Rouge pour saucissons. — Liquide rouge foncé, qui, dilué, devient jaune rougeâtre, avec fluorescence verte ; la matière colorante est de l'éosine.

Rouge écrevisse. — Liquide rouge jaunâtre, de densité 1,0064 ; résidu sec 1,46 p. 100 ; sel marin 10,9 p. 100. La matière colorante est du Ponceau R. T.

Recherche de la viande de cheval. — M. E. RUPPIN. — (*Pharmaceutische Centralhalle*, 1902, p. 269). — La recherche de la viande de cheval est basée soit sur le dosage du glycogène, soit sur la détermination de l'indice d'iode ou de l'indice de réfraction de la graisse extraite de la viande. Ces deux réactions ne permettent pas toujours des conclusions certaines, notamment dans l'analyse des saucissons.

Le Dr E. Ruppinn opère cette recherche par voie biologique. Il se base sur le fait que l'injection dans le sang d'une solution d'un albuminoïde lui communique des propriétés spéciales. Le sérum qu'on retire du sang ainsi injecté jouit de la propriété de former un précipité quand on l'additionne d'une solution de cet albumi-

noïde. Ce principe, appliqué à la recherche de la viande de cheval, a donné de bons résultats.

Pour préparer le sérum, l'auteur injecte deux fois par semaine, à l'intérieur du péritoine de lapins, des quantités croissantes de suc de viande de cheval allant jusqu'à 20 cc. à la fois ; il obtient ainsi un sérum très actif

Les décoctions de viande sont ajoutées directement au sérum ; les décoctions de saucissons sont, au préalable, alcalinisées, filtrées et éventuellement additionnées de 0,8 à 1,6 p. 100 de solution de chlorure de sodium. La réaction caractéristique (trouble et précipitation) apparaît aussi bien avec les décoctions de viande qu'avec les saucissons crus, fumés ou faiblement cuits. On n'obtient rien avec les saucissons soumis à une longue cuisson. Les agents de conservation n'entravent et ne modifient en rien la réaction.

On peut retirer, à plusieurs reprises, 30 à 40 cc. de sang d'un lapin injecté. Le sérum s'obtient par dépôt du sang et décantation.

On le conserve au frais et à l'abri de la lumière dans des tubes de verre scellés.

Rhubarbe de Chine et rhubarbe d'Europe. — M. JAKABHASY (*Pharmaceutical Journal*, 1902. p. 411). — Les rhubarbes d'Europe contiennent deux fois moins de cendres et de glucosides que celles de Chine. La rhubarbe de Chine donne environ 25 p. 100 de cendres, celle d'Europe 6 à 8 p. 100 ; on trouve, dans la rhubarbe de Chine, 2,9 à 3,7 p. 100 d'acide chrysophanique, 1,3 à 1,7 p. 100 d'émodine et 39.5 à 47.3 p. 100 d'extract alcoolique. La racine de Shensi est la meilleure ; celle de Shanghai est la moins bonne ; celle de Canton est intermédiaire. Parmi les rhubarbes d'Europe, celle d'Angleterre est très bonne ; la France produit une qualité presque aussi bonne ; celle d'Autriche est inférieure.

On trouve, dans la rhubarbe anglaise, 1,86 p. 100 d'acide chrysophanique, 0,59 p. 100 d'émodine et 36.3 p. 100 d'extract alcoolique ; la rhubarbe d'Autriche donne seulement 0,54 p. 100 d'acide chrysophanique, 0,41 p. 100 d'émodine et 27.3 p. 100 d'extract alcoolique.

A. D.

Sirop de framboise. — M. K. WINDISCH (*Merck's Report*, 1902, p. 54). — Pour déceler le mélange du sirop de cerise au sirop de framboise, on distille 20 à 30 cc. de sirop, de façon à recueillir 2 cc. de distillatum ; à ce liquide, on ajoute une goutte de teinture de gaïac et une goutte de solution très diluée de sulfate de cuivre. L'apparition d'une coloration bleue indique la présence de l'acide cyanhydrique provenant des cerises. Cette coloration bleue est fugitive : elle est soluble dans le chloroforme.

A. D.

Hétol-caféine. — M. G. GRIGGI (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1902, p. 109). — Cette combinaison de caféine et de cinnamate de soude (*hétol*) s'obtient en chauffant au bain marie un mélange de 10 gr. 60 de caféine, 8 gr. 50 d'hétol et 40 gr. d'eau ; on évapore à siccité ; on pulvérise et l'on sèche à 60-70 degrés ; le produit obtenu est une poudre amorphe, blanche, inodore, de saveur amère, à réaction alcaline, soluble dans 2 parties d'eau et dans 50 parties d'alcool. A. D.

Poivre artificiel en grains. — M. B. FERRUCIO (*Bollettino chimico farmaceutico*, 1902, p. 600). — Ce poivre est vendu mélangé avec 50 p. 100 de poivre vrai. Il est en grains sphériques, peu rugueux, noirs, de saveur peu brûlante.

Comparé au poivre naturel, il donne à l'analyse :

	Poivre vrai	Poivre artificiel
Eau	12 ,	10.60
Extrait alcoolique . .	10.30	5.25
Matières azotées. . .	11.58	3.98
Huile essentielle. . .	1.65	,
Résine et pipérine . .	7.45	1.27
Amidon	51.09	22.88
Cellulose	12.54	51.23
Cendres	4.55	6.60
Chlore	6 ,	0.06
Matière grasse	,	4.92

Dans un mélange à parties égales de glycérine et d'eau, le poivre vrai surnage inaltéré ; le poivre artificiel tombe au fond du verre, et, au bout de quelques minutes, se désagrège et se décolore.

Les diverses réactions chimiques ou microscopiques montrent que ce produit doit être un mélange de débris de poivre, d'amidon et de grignons d'olive, aggloméré par de la dextrine et coloré avec un peu de charbon.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Traité complet théorique et pratique de la fabrication de l'alcool et des levures, par J. DEJONGHE. — T. III (Supplément), 1 vol. de 260 pages (chez l'auteur, à Canteleu Lambersart) (Nord). — Nous avons signalé précédemment l'apparition des deux premiers volumes de l'ouvrage de M. Dejonghe. Celui qu'il publie aujourd'hui en est le dernier. Voici les questions qui y sont traitées : l'utilisation des

résidus des distilleries ; celle-ci est variable suivant qu'il s'agit des vinasses de betteraves, de mélasse ou de grain. Les vinasses de mélasse donnent lieu au travail le plus intéressant, qui a pour but d'en extraire les sels alcalins ; aussi, M. Dejonghe y consacre-t-il une étude spéciale.

Le livre suivant (livre VIII) est relatif au calcul et à l'installation des appareils et des usines. Cette partie est rédigée par MM. Oudart et Dejonghe ; elle mérite une mention toute spéciale, car il est rare de trouver, dans un volume de chimie industrielle, des documents aussi précis que ceux que les auteurs ont consignés ici. Aucun détail utile n'a été négligé, et il est parfaitement possible, à l'aide des données de cette partie du volume, de faire le devis d'une distillerie de grains, d'une fabrique de levure pressée, ou d'une distillerie de betteraves établie par le procédé de macération, de diffusion ou de presses continues.

Le livre suivant (IX) traite du contrôle chimique du travail de distillerie. C'est la partie analytique du livre ; elle est fort bien traitée, mais, bien entendu, l'auteur s'est appliqué à ne mettre en relief que les méthodes susceptibles de rendre des services dans la pratique industrielle.

Enfin, un dernier chapitre est consacré aux applications de l'alcool.

L'ouvrage de M. Dejonghe est destiné à rendre de grands services aux industriels et aux chimistes, et nous félicitons son auteur de l'avoir mené à bonne fin.

Analyse générale des corps gras et des cires organiques, par N. CHERCHEFFSKY, ingénieur-chimiste. Préface de M. le professeur HANRIOT, membre de l'Académie de médecine. 2 vol. in-16 de 892 pages, avec 94 figures (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris). Prix des 2 vol., cartonnés à l'anglaise : 10 fr. — Autrefois, les huiles animales ou végétales étaient livrées au commerce à peu près pures, et le rôle de l'analyse était surtout qualitatif, cherchant à déterminer leur provenance ; aujourd'hui, au contraire, les huiles sont livrées en mélanges savamment combinés, pour réaliser, au prix le plus bas, telle propriété physique recherchée pour l'utilisation de ces produits, et l'analyse doit se débattre au milieu d'un problème d'une très grande complexité, les propriétés physiques des corps gras étant complètement masquées dans les mélanges.

L'utilisation des huiles minérales est venue compliquer singulièrement la situation. Par leur onctuosité, par leur inaltérabilité à l'air, elles offrent des propriétés précieuses comme huiles de graissage et ont pris une place importante, soit pures, soit à l'état de mélange, parmi les corps gras industriels.

L'analyse des corps gras et des cires est une des branches de la chimie analytique qui récemment encore était presque empirique et à laquelle les travaux modernes ont donné un essor merveilleux, en l'établissant sur des bases vraiment scientifiques.

Ces résultats, qui tendent à rendre l'analyse des matières grasses aussi sûre et aussi méthodique que celle des matières minérales, sont surtout dus à la connaissance plus approfondie de la composition chimique, et c'est grâce à ces travaux théoriques que l'industrie et le commerce ont pu être sérieusement armés contre la fraude, qui, jusque là, avait trouvé, dans cette branche de la technologie chimique, un champ d'action d'autant plus vaste que ses méfaits échappaient au contrôle.

Et ce n'est pas seulement le côté **commercial** qui a bénéficié de ces travaux, mais aussi l'hygiène publique, les **corps gras** constituant, au point de vue alimentaire, un des éléments essentiels.

Ces travaux remarquables sont disséminés dans de **nombreux** périodiques, et il n'existe pas d'ouvrage les ayant coordonnés en un **ensemble** qui certainement provoquerait de nouvelles recherches et vaudrait à la science et à l'industrie des résultats féconds. Le présent ouvrage contribuera à combler cette lacune, et les chimistes qui s'occupent de l'analyse chimique des produits industriels le liront avec intérêt et y trouveront des renseignements précieux.

L'acétylène ; théorie, applications, par M.-A. MOREL, ingénieur, ancien élève de l'Ecole des Ponts et Chaussées, directeur des Usines à ciment de Lumbres. — 1 vol. de 172 pages (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris). Prix : 5 fr. — L'acétylène, qui était, il y a 10 ans, un produit de laboratoire, qu'on ne préparait que par petites quantités et par des procédés longs et coûteux, est devenu un produit très connu et très répandu. Ce gaz ne serait peut-être jamais sorti du domaine scientifique, sans l'importante découverte du procédé industriel de fabrication du carbure de calcium.

La nature s'est plu à semer sous nos pas, un peu partout, le carbonate de calcium et le charbon, matières premières servant à préparer le carbure de calcium. Comment se fait-il que ce corps, qui est le résultat d'une réaction analogue à celle qui se passe dans un haut fourneau, n'ait pas été plus tôt découvert ? C'est que le carbure de calcium est plutôt du domaine de la thermochimie que de celui de la chimie proprement dite. Il appartient à une catégorie de corps : les carbures métalliques, qui ne peuvent être formés qu'à des températures extrêmement élevées, qu'on ne peut obtenir que par les fours électriques.

Voici comment est divisé l'ouvrage de M. Morel : les chapitres I et II traitent, d'une manière générale, de la constitution des hydrocarbures et des carbures métalliques, ainsi que de la formation des premiers. Le chapitre III est relatif au carbure de calcium. Dans le chapitre IV, l'auteur donne les propriétés de l'acétylène. Le chapitre V traite des propriétés calorifiques, optiques et explosives de l'acétylène. Dans le chapitre VI, l'auteur traite des diverses applications de l'acétylène à l'éclairage, au chauffage et à la force motrice.

Enfin, dans un dernier chapitre, l'auteur étudie d'une manière très complète la théorie des appareils producteurs d'acétylène, ainsi que deux appareils à acétylène : l'appareil Fourchotte et l'appareil Mallet.

L'ouvrage de M. Morel est donc très intéressant pour les chimistes qui s'occupent des industries qui y sont visées.

Contribution à l'étude physique des sols, par C. V. GAROLA, directeur de la station agronomique de Chartres. — 1 vol. de 190 pages, (imprimerie Durand, 9, rue Fulbert, à Chartres). — La constitution physique du sol joue évidemment un rôle très important au point de vue agricole, et les études que M. Garola a entreprises et exposées dans ce volume sont de nature à expliquer bien des faits qu'enseigne la pratique agricole.

M. Garola décrit, d'abord, la méthode d'analyse qu'il a adoptée pour effectuer l'analyse physique des sols. Des figures très nettes viennent à l'appui de la description de son mode opératoire et lui donnent beaucoup de clarté. La lecture de ce chapitre intéressera les chimistes qui s'occupent de l'analyse des sols.

Viennent ensuite les études sur les propriétés physiques et la structure des sols. M. Garola étudie successivement la densité du sol et de ses éléments. Il décrit ensuite les recherches nombreuses qu'il a faites sur la perméabilité ; il a fait, à ce sujet, des expériences pour rechercher l'action de divers sels sur cette perméabilité.

L'ouvrage se termine par des observations relatives aux mouvements de l'eau dans les sols, à l'évaporation, à la ténacité et à l'échauffement du sol.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand. — Ce Bulletin, daté d'avril 1903, est le septième de la série publiée par la maison Roure-Bertrand, de Grasse. Comme dans les précédents Bulletins, les matières traitées sont divisées en trois parties : une partie scientifique, donnant les recherches poursuivies par MM. Charabot et Hébert sur la végétation des plantes à parfums, une partie industrielle, dans laquelle les lecteurs trouveront des notes sur diverses essences des colonies, et, enfin, une revue des travaux récents sur les parfums et les essences. Comme dans les précédents Bulletins, on trouvera dans celui-ci d'intéressantes reproductions photographiques, notamment en ce qui concerne la fabrication de l'essence de bergamotte.

Les goûts accidentels dans les vins, par L. MATHIEU, agrégé de l'Université, directeur de la Station œnologique de Bourgogne à Beaune (Côte d'Or), 1 brochure de 30 pages (Société nationale d'encouragement à l'agriculture, 5, avenue de l'Opéra). Prix : 0 fr. 25. — L'auteur indique successivement, en les classant par origine, la nature des divers goûts accidentels des vins, puis il indique les modes de traitement auxquels on doit soumettre les vins pour faire disparaître ces goûts accidentels. Les traitements rationnels sont ceux à l'huile et à la farine de moutarde.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

5 Congrès international de chimie appliquée de Berlin. — Nous avons reçu du Bureau français de la 7^e section du Congrès (Chimie agricole) la liste suivante des rapports inscrits à l'ordre du jour de cette section :

1^o Utilisation de l'azote libre de l'air pour l'industrie et l'agriculture (fabrication artificielle des nitrates et des sels ammoniacaux avec l'azote de l'air), par le Dr A. Frank, de Charlottenburg.

2^o Simplification et unification des méthodes d'analyse des terres, par le Dr Emmerling, de Kiel.

3° Utilité de la chaux dans les sols arables et dosage, par le Dr Immen-dorff, d'Iéna.

4° Etude bactériologique des terres arables; conséquences à en tirer au point de vue de la présomption de la fertilité des sols et indications pour la culture, par le Dr Th. Remy, de Berlin.

5° Action du sulfure de carbone sur les bactéries et la fertilité des sols, par le Dr L. Hiltner, de Munich.

6° Soins à donner aux fumiers d'étable et leur efficacité, par le Dr Schnei-dewind, de Halle.

7° Essais de culture en pots; conduites des expériences, par le Dr B. Steglich, de Dresde.

8° Valeur nutritive des fourrages, par le Dr Kellner, de Mockern.

9° Fourrages mélassés, par le Dr Schulze, de Breslau.

10° Fourrages sucrés, par le Dr Hagemann, de Poppelsdorf.

11° Calcul de la valeur des fourrages, par le Dr J. Koenig, de Münster.

12° Méthode de détermination des facultés germinatives et limites d'er-reur, par les Drs Rodewald, de Kiel, et Holdefleiss, de Halle.

13° Conservation des échantillons de lait, par M. Lindet, de Paris.

14° Dégâts causés à la végétation par les gaz s'échappant des chemi-nées, par le Dr Wislicenus, de Tharand.

15° Relations de la science chimico agricole avec l'enseignement agri-cole, par le Dr Backhaus, de Königsberg.

16° Dosage du soufre dans les combinaisons organiques, par le Dr B. Tollens, de Göttingen.

Nous rappelons que les adhésions au Congrès doivent être adressées au Bureau du Congrès, 21, Marchstrasse, à Charlottenburg (près Berlin); elles peuvent également être adressées au Comité français, 156, boulevard Magenta. La souscription est de 20 marks (25 francs) et le Congrès a lieu du 2 au 8 juin.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syn-dicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gra-tuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3°.

JEUNE CHIMISTE diplômé de l'Université de Genève, ex-préparateur à l'Institut de chimie de Lyon. désire situation de chimiste dans un laboratoire scientifique ou industriel. — S'adresser au Bureau des *Annales de chimie analytique*, 45, rue Turenne, Paris, aux initiales H. D.

À VENDRE *Annuaire de chimie* de MILLON et REISET, 7 vol. brochés. — S'adresser à M. Rocques, 2, place Armand Carrel.

LABORATOIRE À ACQUÉRIR Ingénieur-chimiste désire acquérir un laboratoire achalandé. — S'a-dresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales A. C.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche des peroxydes dans l'éther,

Par M. A. JORISSEN.

L'éther sulfurique est, on le sait, un produit très altérable. Parmi les composés qui s'y forment sous l'influence de l'air et de la lumière, semble-t-il, l'eau oxygénée et d'autres peroxydes méritent de fixer l'attention, en raison des propriétés spéciales qu'ils communiquent à l'éther employé comme dissolvant. A diverses reprises, déjà, on a fait remarquer que, lors de la dessiccation de résidus provenant d'extractions par l'éther, de véritables explosions se produisaient dans les ballons, et l'on a attribué ces phénomènes à l'existence de peroxydes dans le dissolvant. Il importe donc d'utiliser, pour les opérations analytiques, de l'éther exempt de ces produits d'altération ; les Pharmacopées modernes exigent, du reste, que l'éther officinal ne contienne pas de composés de cette nature et décrivent des méthodes plus ou moins sensibles pour la recherche des peroxydes dans le médicament en question. C'est ainsi que la Pharmacopée helvétique et la Pharmacopée britannique spécifient que l'éther ne doit pas se colorer en bleu lorsqu'on l'agite avec quelques gouttes d'acide sulfurique dilué et de bichromate de potassium, tandis que la dernière édition de la Pharmacopée allemande décrit les essais suivants pour la recherche des peroxydes dans l'éther officinal et dans l'éther anesthésique :

a) *Ether officinal*. — On introduit dans un petit flacon en verre, bouché à l'émeri, lequel doit être rempli entièrement par les liquides utilisés, 1 cc. d'une solution aqueuse d'iodure potassique à 10 p. 100 et 10 cc. de l'éther à essayer ; on bouche ; on met à l'abri de la lumière, et l'on agite fréquemment ; le liquide ne doit pas se colorer en jaune, même au bout d'une heure.

b) *Ether anesthésique*. — On pratique l'essai de la même façon que pour l'éther officinal : le liquide ne doit pas se colorer, même au bout de trois heures.

Le procédé prescrit par la Pharmacopée helvétique, pour la recherche du peroxyde d'hydrogène, laisse à désirer au point de vue de la sensibilité, l'anhydride perchromique qui prend naissance se trouvant dilué dans le volume d'éther employé. Les chimistes qui ont eu l'occasion d'appliquer fréquemment cet essai savent, du reste, que la réaction est capricieuse.

Il n'en est pas de même de la méthode adoptée par les auteurs de la Pharmacopée allemande, qui est très sensible, mais qui

présente l'inconvénient de ne renseigner l'opérateur qu'au bout d'une ou de trois heures.

J'ai cherché à tirer parti d'autres réactions de l'eau oxygénée ou des peroxydes, pour la recherche de ces composés dans l'éther, et, après avoir fait de nombreux essais comparatifs, je crois que le procédé suivant est aussi sensible que celui de la Pharmacopée allemande, tout en présentant l'avantage d'être beaucoup plus expéditif.

Le réactif à employer doit être préparé comme suit : on introduit dans une petite capsule en porcelaine 10 centigrammes d'acide vanadique pulvérisé et 2 cc. d'acide sulfurique concentré ; on chauffe au bain de vapeur pendant 10 à 15 minutes ; on laisse refroidir ; on ajoute un peu d'eau, et l'on verse le contenu de la capsule dans un petit flacon de 50 cc. de capacité, en ayant soin de détacher de la capsule les portions d'acide vanadique non dissoutes ; on porte au volume de 50 cc. par addition d'eau, et l'on agite à diverses reprises. Après quelque temps, l'acide vanadique est entièrement dissous et le liquide est bleu verdâtre. Il conserve ses propriétés pendant très longtemps.

Pour rechercher l'eau oxygénée dans l'éther au moyen de ce réactif, on verse, dans un tube à réaction, 1 à 2 cc. de cette solution sulfurique, puis 5 à 10 cc. de l'éther à essayer, et l'on agite fortement.

Si l'éther renferme du peroxyde d'hydrogène, le réactif, qui se rassemble au fond du tube, prend une coloration variant du rose au rouge-sang, suivant que le produit est plus ou moins riche en peroxyde.

L'éther qui a été récemment purifié au moyen du sodium, l'éther dit anesthésique débité par petits flacons en verre brun, ne modifient nullement la teinte bleu-verdâtre du réactif ; ces produits ne décomposent du reste pas l'iodure potassique dans les conditions spécifiées par la Pharmacopée allemande. Au contraire, la plupart des échantillons d'éther du commerce, lesquels agissent énergiquement sur l'iodure potassique, font prendre au réactif une coloration rouge-sang.

Influence de la nature de la cathode sur la séparation quantitative des métaux par électrolyse. — Séparation du zinc et du cadmium,

Par M. A. HOLLARD.

En analyse électrolytique, les métaux sont répartis en deux grandes classes, suivant qu'ils sont ou qu'ils ne sont pas suscep-

tibles de se déposer sur la cathode en solution fortement acide. Les métaux qui ne peuvent pas se déposer en solution fortement acide sont ceux qui nécessitent, pour recouvrir la cathode, des tensions électriques supérieures à la tension pour laquelle l'hydrogène commence à se dégager; on conçoit alors que, sous l'influence de ces hautes tensions, une solution fortement acide (c'est-à-dire

une solution où la proportion des ions H^+ est très grande) donne lieu, sur la cathode, à un dégagement d'hydrogène tellement abondant que toute précipitation métallique y devienne impossible. Les métaux qui sont susceptibles, au contraire, de se déposer sur la cathode en solution fortement acide sont ceux qui ne nécessitent, pour cette précipitation, que des tensions inférieures à la tension de polarisation de l'hydrogène; leur dépôt n'est pas alors entravé par le dégagement d'hydrogène.

Si nous convenons d'appeler zéro la tension de polarisation de l'hydrogène, nous aurons, pour les tensions de polarisation des principaux métaux, les valeurs suivantes (1):

Métaux ne se déposant pas en solution fortement acide.	Zn	+0,77
	Cd	+0,42
	Fe	+0,34
	Co	+0,23
	Ni	
	Sn	+0,19
	Pb	+0,15
Métaux se déposant en solution fortement acide.	H	0,00
	As	-0,29
	Cu	-0,33
	Bi	-0,39
	Sb	-0,47
	Hg	-0,75
	Ag	-0,77
	Pd	-0,79
	Pt	-0,86
	Au	-1,08

Comme on le voit, la classification des métaux en deux groupes a pour base le rang qu'occupe l'hydrogène dans le tableau des tensions de polarisation des métaux. Mais ce rang n'est fixe, dans la pratique de l'analyse électrolytique, que parce qu'on s'est toujours servi de cathodes en *platine*. En effet, l'hydrogène — comme l'a démontré Caspari (2) — a une tension de polarisation variable suivant le métal constituant la cathode. Si l'on emploie, comme nous l'avons fait, des cathodes constituées par d'autres métaux

(1) NERNST et WILSMORE, *Zeit. f. Elektrochemie*, 8 novembre 1900.

(2) CASPARI, *Zeit. für physik. Chem.*, t. 30, 1899, p. 89.

que le platine, la tension de polarisation de l'hydrogène prend un autre rang dans le tableau précédent, ce qui fait passer un certain nombre de métaux d'un groupe dans l'autre.

On conçoit donc qu'on puisse arriver, par un choix approprié du métal cathodique, à séparer deux métaux du même groupe, dont les tensions de polarisation sont trop rapprochées pour pouvoir être séparées avec une cathode en platine : il suffit, pour cela, de choisir un métal cathodique qui donne à l'hydrogène une tension de polarisation intermédiaire à celle des deux éléments à séparer. L'élément dont la tension de polarisation est la plus faible précipitera alors seul en solution fortement acide.

Pour choisir le métal cathodique le plus convenable, on consultera le tableau suivant, qui a été établi par Caspari et qui donne les différentes valeurs de la tension de polarisation de l'hydrogène dégagé sur différents métaux pris comme cathode, dans une solution d'acide sulfurique normal :

Pt platiné.....	0,00
Au.....	0,02
Fe (dans NaOH).....	0,08
Pt poli.....	0,09
Ag.....	0,15
Ni.....	0,21
Cu.....	0,23
Pd.....	0,46
Cd.....	0,48
Sn.....	0,53
Pb.....	0,64
Zn (en solution acide de zinc).....	0,70
Hg.....	0,78
Cu amalgamé.....	0,51
Pb —	0,54
Cd —	0,68

Mais il ne suffit pas de choisir, comme cathode, un métal qui ait la propriété de relever la tension de polarisation de l'hydrogène au-dessus de la tension de polarisation de l'élément à précipiter, car cette propriété du métal constituant la cathode disparaît au moment où celle-ci se trouve recouverte par l'élément précipité, et alors la cathode joue le même rôle que si elle était constituée exclusivement par l'élément précipité. Il faut encore, pour que l'élément continue à se déposer, qu'il possède, lui aussi, la propriété de relever la tension de polarisation de l'hydrogène au-dessus de la tension de polarisation qui lui est propre.

En prenant les cathodes constituées par le métal même qu'il s'agit de déposer, on voit, d'après le tableau précédent, qu'on

peut précipiter, en solution fortement acide, non seulement les métaux dont les tensions, dans le tableau I, sont inférieures à celles de l'hydrogène, mais encore le plomb, l'étain et le cadmium. En effet, la tension de polarisation du plomb (+ 0,15) est notablement inférieure à celle (+ 0,64) de l'hydrogène se dégageant sur une cathode en plomb ; il en est de même pour l'étain et pour le cadmium.

Nous donnerons, comme application de cette nouvelle méthode de séparation analytique, la séparation du zinc et du cadmium, métaux que nous n'avions pas réussi à séparer (1) avec une cathode en platine, à cause des valeurs trop rapprochées de leur tension de polarisation. Au contraire, nous avons pu en effectuer la séparation avec une cathode en cadmium ou en étain et en bain très acide. Nos cathodes en cadmium ou en étain n'étaient autres que nos électrodes en toile de platine recouvertes électrolytiquement de cadmium ou d'étain.

Le cadmium et le zinc, amenés en solution à l'état de sulfates, étaient additionnés de 10 gr. de sulfate d'ammoniaque et d'un excès de 5 cc. d'acide sulfurique concentré. La solution, étendue à 300 cc., était traversée par un courant de 0,3 ampère.

Nous avons opéré sur des solutions contenant de 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de cadmium en présence de 1 à 2 gr. de zinc.

Les résultats obtenus dans ces conditions ont été très satisfaisants.

Séparation et dosage du zinc par voie électrolytique,

Par M. A. HOLLARD.

NATURE DE L'ÉLECTROLYTE : 1° *Solution de cyanure complexe de zinc et de potassium avec grand excès de soude ;* 2° *Solution de sulfate de zinc additionné de sels organiques et d'un léger excès d'acide acétique.*

1° *Solution de cyanure complexe de zinc et de potassium avec grand excès de soude* — Le principe du dosage du zinc en solution de cyanure complexe de potassium est connu depuis longtemps. La présente méthode n'a d'autre objet que d'en préciser les conditions et de montrer l'application que nous avons faite de cette méthode à la séparation du zinc et de l'aluminium, du zinc et du fer.

La solution de sulfate de zinc contenant un léger excès d'acide

(1) Aussi bien en solution très légèrement acide (acétique) qu'en solution de cyanure de potassium, et si faible qu'ait été le courant employé,

sulfurique est additionnée de soude à 15° B., jusqu'à ce que le liquide soit alcalin (la quantité de soude à ajouter peut varier de 15 à 80 cc.) ; on ajoute ensuite 10 cc. d'une solution de cyanure de potassium à 20 p. 100. On étend à 300 cc. On dépose le zinc avec un courant de 0,1 ampère, sur nos électrodes. La cathode, qui est en toile de platine, a été préalablement recouverte, par électrolyse, d'une couche de cuivre, pour éviter l'adhérence, sur le platine, du zinc qui y laisserait toujours des traces.

Le dépôt est d'un beau blanc bleuâtre et peut être obtenu très épais sans inconvénient ; on obtient facilement des dépôts de 1 gr. Il est probable qu'on peut obtenir des dépôts plus lourds, mais nous ne l'avons pas essayé.

Ce procédé est particulièrement utile pour la *séparation de l'aluminium et du zinc*. L'alliage d'aluminium et de zinc — on opère sur 1 gr. — est attaqué par de l'eau régale, additionnée d'un mélange d'acide sulfurique et d'eau contenant 2 cc. d'acide sulfurique à 66° B. Après l'attaque, la solution est évaporée jusqu'à l'apparition d'abondantes fumées blanches ; le résidu, qui ne contient plus que des sulfates et quelques gouttes d'acide sulfurique libre, est repris par l'eau ; après dissolution, on ajoute de la soude et du cyanure de potassium, comme il a été dit plus haut. On électrolyse dans les conditions précitées.

La *séparation du zinc et du fer* s'effectue bien par le procédé au cyanure de potassium ; le fer, qui doit être à l'état ferrique, est, en effet, insoluble en présence d'un grand excès de soude (1). Comme il retient du zinc, même après électrolyse, on est obligé, une fois le dépôt électrolytique de zinc effectué, de filtrer le précipité de fer, de le redissoudre dans la plus petite quantité d'acide sulfurique possible, de neutraliser par la soude et d'ajouter à ce liquide les eaux-mères qui ont déjà cédé leur zinc à la cathode. On laisse déposer le précipité au fond du verre, puis on plonge les électrodes, et l'on électrolyse avec le courant indiqué plus haut (0,1 ampère) ; la cathode est constituée par la toile qui a déjà servi et qui est recouverte d'une première couche de zinc. Le reste du zinc se dépose alors complètement, au moins avec les proportions de fer et de zinc qui ont fait l'objet de nos essais. Il faut avoir bien soin, dans la séparation du zinc et du fer — comme d'ailleurs

(1) A la vérité, le fer est très légèrement soluble ; dans nos essais, il s'est déposé avec le zinc des quantités de fer variant de 0 gr. 0016 à 0 gr. 0021, lorsqu'on faisait usage de 15 cc. de soude en excès, et de 0 gr. 0006 à 0 gr. 0016 lorsqu'on faisait usage d'un excès de 80 cc. de soude. Un grand excès de soude est donc plutôt favorable ; l'analyse des eaux-mères (privées de zinc par électrolyse) nous l'a d'ailleurs démontré.

toutes les fois que l'électrolyte contient un précipité — de laisser le précipité se déposer au fond du verre, puis d'enfoncer la spirale jusqu'au fond du précipité ; on débarrasse ainsi celui-ci, au moins en grande partie, du métal qu'il a pu entraîner.

La *séparation du zinc et du nickel* ne peut être faite par ce procédé, une petite quantité de nickel se déposant toujours avec le zinc.

2° *Solution de sulfate de zinc additionné de sels organiques et d'un léger excès d'acide acétique.* — Ce procédé n'est pas applicable en présence du fer — ce qui réduit singulièrement son importance. Le fer, en effet, tend à se déposer en partie avec le zinc, non pas à l'état de fer métallique, comme nous l'avons dit par erreur (*Bull. Soc. chim.*, 1897, t. XVII, p. 887), mais dans un état d'oxydation ou de combinaison saline que nous n'avons pu déterminer.

En l'absence du fer, la méthode est bonne. On suivra les indications que nous avons données [*Bull. Soc. chim.* (1897), t. XVII, p. 886], à cela près que les électrodes seront constituées par notre nouveau système avec cathode en toile et que le courant sera de 1 ampère. On aura soin de cuivrer la cathode avant d'y déposer le zinc, afin d'éviter l'adhérence du zinc sur le platine.

La *séparation du zinc et de l'aluminium* est difficile à réaliser par ce procédé, à cause de la précipitation de l'alumine au cours de l'électrolyse, précipitation qui peut entraîner du zinc. Cet inconvénient existe aussi avec la méthode à l'oxalate.

Réactif des aldéhydes,

Par MM. le Dr MANGET et MARION.

Si, dans une solution d'aldéhyde dans l'alcool, l'éther ou l'eau, on ajoute de l'amidol ou du diamidophénol et qu'on agite, il se développe, en quelques minutes, une coloration jaune.

La coloration jaune paraît être plus sensible encore, lorsqu'on emploie le lait chaud comme dissolvant ou qu'on ajoute ce lait à la solution d'aldéhyde. Il suffit alors de saupoudrer très légèrement la surface du liquide de quelques fins cristaux d'amidol, pour voir apparaître peu après une coloration jaune, qu'on ne peut pas confondre avec la teinte saumon du lait pur. Cette coloration a été obtenue avec les aldéhydes éthylique, formique, anisique, benzoïque, cuminique, salicylique et vanillique, ainsi qu'avec le pipéronal.

L'aldéhyde valérique et le glucose n'ont pas donné cette réaction.

Cette réaction colorée permet de déceler rapidement les aldéhydes existant à l'état d'impuretés dans les produits organiques, tels que les éthers et les alcools commerciaux.

A ce titre, nous pensons qu'il y aurait intérêt à retenir ce réactif pour la recherche rapide des impuretés dans certains médicaments.

Méthode de dosage rapide du beurre dans le lait,

Par M. E. FOUARD,
attaché à l'Institut Pasteur.

Les procédés publiés à ce sujet sont fort nombreux. Si l'on en excepte le dosage pondéral du beurre extrait par épuisement d'un volume donné de lait, d'après la technique générale, on peut dire que l'analyste a la possibilité de recourir à un nombre considérable de dispositifs et de réactions de séparation pour effectuer ce dosage. Il faut remarquer toutefois que, si le premier conduit à un résultat rigoureusement exact, les autres n'aboutissent qu'à une évaluation approchée, dont l'approximation, variable de l'un à l'autre, peut atteindre, pour les meilleurs laits, un déci-gramme par litre.

Cela tient à deux causes possibles : ou bien la réaction mise en œuvre ne produit qu'une extraction incomplète de la matière grasse, ou bien la mesure volumétrique, fréquemment en usage, est imparfaite, ce qui provient soit de la graduation de l'appareil, soit de l'incertitude des conditions dans lesquelles on doit effectuer la lecture.

Ces méthodes peuvent cependant rendre des services dans la pratique courante. Pour cela, que faut-il exiger d'elles ?

Tout d'abord, une approximation suffisante, de l'ordre de grandeur que nous avons indiqué ; ensuite, ce qui est essentiel, une rapidité d'exécution qui justifie son emploi de préférence à celui de l'extraction par les dissolvants, avec pesée directe du beurre.

A ce double point de vue, il nous semble que bon nombre de ces méthodes ne peuvent être retenues par le praticien.

C'est pour nous l'occasion de rappeler la description d'une méthode rapide, que nous enseignons à nos élèves de l'Institut Pasteur dans nos conférences sur le lait.

Parmi les réactions utilisées récemment pour solubiliser la caséine du lait, en vue de détruire l'émulsion de la matière grasse, on a vu apparaître dans plusieurs procédés l'action des alcalis. Sans vouloir en aucune façon faire ici quelque réclamation de priorité, nous rappellerons que nous avons donné,

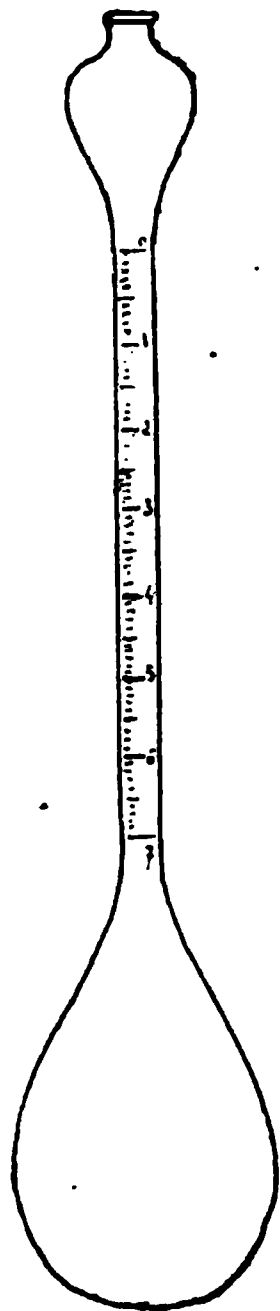
avant cette apparition, en novembre 1898, dans un journal technique, *La Laiterie*, l'étude d'un procédé basé sur cette réaction, procédé dont l'exécution est très rapide et présente une simplicité qui n'a jamais été atteinte par les procédés publiés ultérieurement.

On utilise, comme dans les divers procédés Marchand, Adam, Lezé, Gerber, Lindet, un tube approprié représenté ci-contre (1), d'une capacité de 30 cc. environ, dont la tige porte une graduation identique à celle des tubes Adam ou Gerber.

La solution alcaline que nous employons est la suivante : on dissout 10 gr. de potasse caustique dans 50 cc. d'alcool éthylique à 95° ; on ajoute 15 cc. d'alcool amylique ; on complète à 100 cc. avec l'ammoniaque pure du commerce.

Pour faire un dosage, on introduit dans le tube, 20 cc. de lait avec 10 cc. de réactif alcalin ; on agite vivement jusqu'à homogénéité complète du mélange ; on plonge alors le tube dans un bain-marie dont l'eau est déjà tiède et qu'on continue à chauffer sans précaution spéciale.

Il est absolument nécessaire de secouer constamment le tube pendant toute la durée du chauffage. Le liquide prend bientôt une teinte jaune superficielle, qui, par agitation, se répand dans toute la masse ; cette teinte s'accroît peu à peu vers le rouge-brun, et, lorsqu'elle a atteint, au bout de quelques minutes, le rouge-cerise clair, on peut voir, à la surface du liquide, flotter un anneau oléagineux de beurre fondu ; on cesse alors d'agiter, et l'on maintient pendant une ou deux minutes le tube verticalement dans le bain, en lui imprimant seulement dans les mains un lent mouvement de rotation ; il suffit alors de verser, avec un jet de pissette aussi lent que possible, de l'eau dans le tube, en dirigeant le jet sur les parois, afin d'éviter de briser la masse de beurre agglomérée ; on verse l'eau doucement jusqu'à amener le niveau supérieur du beurre fondu en haut de la colonne graduée ; on laisse pendant quelques minutes la matière grasse en fusion se rassembler dans la tige graduée, puis on refroidit le tube sous un courant d'eau froide, jusqu'à ce que la colonne de matière grasse prenne un aspect opalescent ; on voit à ce mo-



(1) Le constructeur de cet appareil est M. J. Ruelle, 8, rue de Pontoise, Paris.

ment monter dans le tube des bulles de liquide clair, que leur transparence rend parfaitement distincte du beurre séparé préalablement : c'est de l'alcool amylique provenant du réactif et dont l'émulsion se détruit peu à peu ; il n'y a pas à s'en préoccuper. Il suffit alors de faire la lecture du nombre de divisions du tube compris entre les ménisques supérieur et inférieur de la colonne opalescente de beurre ; ce nombre indique immédiatement la quantité de beurre en grammes par litre de lait. La valeur trouvée est toujours la même que celle fournie par le procédé Adam et est obtenue sans aucune manipulation délicate, dans un temps aussi court que possible.

Dosage de l'urée. Un nouvel uréomètre,

Par M. G. SELLIER.

L'importance que les physiologistes et les cliniciens attachent au rapport de l'azote de l'urée à l'azote total nécessite, dans la détermination de ces éléments de l'urine, une précision et une rigueur que ne comportent pas les méthodes cliniques. Et si la valeur normale du rapport azoturique varie suivant les auteurs et oscille entre 80 et 90 p. 100 de l'azote total, cela tient aux méthodes de dosage employées pour effectuer les déterminations.

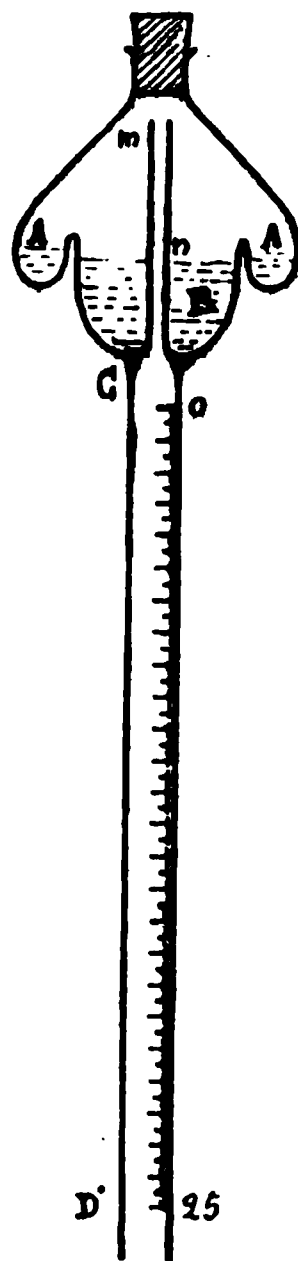
Le dosage de l'azote total s'effectue généralement par la méthode de Kjeldahl, modifiée par Henninger et en tenant compte des observations du Docteur Moreigne sur l'emploi des diverses substances destinées à faciliter l'attaque par l'acide sulfurique ; le permanganate de potasse et l'oxalate neutre peuvent notamment être utilisés sans inconvénients.

Le dosage de l'urée est une opération tellement courante qu'il serait inutile d'y revenir si l'exactitude de la méthode à l'hypobromite de soude n'avait été souvent amoindrie par l'application de certaines formules de réactifs, qui ont été données pour arriver à la simplification à outrance des appareils les plus fréquemment employés. Nous pensons que, pour obtenir des résultats aussi exacts que possible, il faut n'opérer le dosage de l'urée qu'en présence de glucose et sur l'urine déféquée par addition de 1/10 de son volume de sous-acétate de plomb. Le réactif hypobromique doit être préparé au moment de s'en servir, car il perd assez rapidement une partie de son pouvoir oxydant ; sa concentration doit être assez forte. La formule suivante du docteur Moreigne nous donne de bons résultats :

Lessive de soude à 36° B	= 110 cc.
Eau distillée	70 »
Brome	10 »

Quant aux appareils employés pour effectuer ce dosage, leur choix est assez difficile, car, à part les uréomètres à mercure, bien peu remplissent les conditions désirables : facilité de maniement, étanchéité parfaite, équilibre de température et division du tube mesureur en 1/10 de cc.

Celui que nous employons (Voir la figure ci-contre) réunit ces conditions. Il se compose d'un ballon de forme spéciale à col court et de petit diamètre, dont le fond est constitué par une calotte sphérique B de 20 cc. environ de capacité, entourée d'une couronne excentrique A pouvant contenir 10 cc. de liquide. Le tube mesureur CD, divisé en 1/10 de cc., est soudé à la partie inférieure de B et se trouve prolongé à l'intérieur du ballon par un tube de petit diamètre MN, montant jusqu'à la naissance du col.



Pour effectuer un dosage, on mesure exactement, avec une pipette, 2 cc. d'urine déféquée, que l'on fait couler dans la partie A, en appliquant la pointe de la pipette contre la paroi du verre à la partie inférieure du col du ballon ; on ajoute de la même manière 1 cc. d'une solution de glucose à 25 p. 100. D'autre part, on mesure 15 cc. de réactif hypobromique, que l'on fait couler dans la cuvette sphérique B, en introduisant la pointe de la pipette assez profondément dans le ballon. On bouche provisoirement le col du ballon, soit avec un bon bouchon de caoutchouc, soit au moyen d'une fermeture spéciale à vis du genre de celle adaptée sur le gazogène de l'uréomètre de M. Vieillard. On plonge l'instrument ainsi préparé dans une éprouvette à pied remplie d'eau (éprouvette ordinaire de 1 litre), et l'on attend pendant quelques minutes, pour établir l'équilibre de température. On soulève l'appareil en le tenant par le col, de telle manière que le niveau de l'eau remplissant le tube mesureur corresponde au zéro de la graduation, en même temps qu'au niveau de l'eau de l'éprouvette. On y arrive en laissant dégager petit à petit l'air de l'intérieur par le bouchon que l'on fixe ensuite définitivement. Il suffit alors

de soulever un peu l'appareil et de l'agiter circulairement pour provoquer la réaction, en mélangeant par la force centrifuge le réactif à l'urine. La diminution de pression obtenue en soulevant l'appareil facilite le dégagement du gaz et, lorsque la réaction est terminée, il suffit de replonger l'appareil dans l'eau de l'éprouvette pour rétablir la température primitive de l'atmosphère gazeuse. On fait ensuite la lecture du volume de gaz eu affleurant les deux niveaux de l'eau dans le tube et l'éprouvette. L'appareil étant gradué en $\frac{1}{10}$ de cc., il suffit de se rapporter aux tables existantes donnant la quantité d'urée correspondante au nombre de cc. d'azote trouvé et ramené à zéro et 760 mm. Il est cependant préférable d'effectuer au même moment un nouveau dosage en partant d'une solution titrée d'urée.

Si cet uréomètre vient augmenter le nombre déjà important des appareils décrits jusqu'à ce jour, il a la nouveauté d'appliquer la force centrifuge des liquides pour opérer la réaction. De plus il est peu volumineux, d'un maniement simple et peut être utilisé indifféramment sur la cuve à mercure ou sur la cuve à eau.

Nous pensons nous être placé dans les meilleures conditions de réaction et de lecture du volume gazeux et nous espérons que cet instrument trouvera sa place, non seulement dans les laboratoires, mais encore dans l'application clinique, où la commodité d'emploi d'un instrument est aussi appréciée que son exactitude.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche du nickel en présence du cobalt. — M. H. COPAUX (*Bull. de la Soc. chimique de Paris* du 20 avril 1903, p. 304). — 1^o *Recherche par les cyanures.* — Ce procédé, indiqué par Liebig, est basé sur la différence de solubilité des cyanures doubles, en présence des alcalis. A la solution contenant les métaux à l'état de chlorures, on ajoute un excès de cyanure de potassium, puis du brome et de la potasse. Le cobalticyanure de potassium inaltéré reste en solution ; le cyanure double de nickel est transformé en hydrate de sesquioxyde, qui se précipite. Cet hydrate ne présente aucun aspect caractéristique, ce qui est un grave inconvénient au point de vue qualitatif.

2^o *Recherche par l'oxyde de carbone.* — Mond, Langer et Quincke ont proposé d'appliquer l'oxyde de carbone à la recherche et à l'élimination du nickel dans le cobalt. Les métaux précipités à

l'état d'oxydes sont réduits par l'hydrogène à la température de 375-380 degrés, puis on les soumet à un courant d'oxyde de carbone à la température de 55-60 degrés. Les gaz qui se dégagent sont séchés, puis passent sur une colonne de cuivre chauffée au rouge, qui enlève l'oxygène; on les sèche à nouveau, puis on les fait passer dans un tube capillaire en verre vert chauffé à 400 degrés environ. Le nickel carbonyle se décompose alors en donnant un bel anneau métallique.

L'auteur a constaté que cette réaction, très sensible pour le nickel pur, puisqu'un milligr. de nickel donne un anneau de 6 à 7 centim. de longueur, devient d'autant moins sensible que la proportion de cobalt en présence du nickel est plus forte.

3° Recherche par l'éther saturé d'HCl. — M. Pinérúa a proposé de séparer le nickel du cobalt par la différence de solubilité dans l'éther saturé d'HCl. Le cobalt reste en solution et le nickel se précipite à l'état de chlorure anhydre, jaune et cristallin, très caractéristique.

L'auteur a constaté qu'on peut reconnaître aisément, par ce procédé, 1 milligr. de nickel dans 1 gr. de cobalt. Il a également basé sur ce principe un moyen de purification du cobalt.

Dosage du cobalt en présence du nickel. — M. H. COPAUX (*Bull. de la Soc. chim.*, du 20 avril 1903, p. 303). — L'auteur examine deux procédés de dosage du cobalt; le premier consiste à précipiter le cobalt au moyen du nitroso-B naphthol, le second à précipiter ce métal au moyen du nitrite de potassium. Ce dernier procédé doit, suivant l'auteur, être préféré, mais il est d'une exécution longue; il a réussi à en abrégier de beaucoup la durée en opérant de la manière suivante :

On se sert, comme réactifs, de deux solutions de nitrite de potassium : la première à 40 p. 100, légèrement acidifiée par AzO^3H ; la seconde est obtenue en diluant la première au quart.

Mode opératoire. — La solution des chlorures ou des nitrates, exempte de métaux lourds, de fer et d'alcalino-terreux, est amenée à une concentration telle que celle-ci corresponde à une teneur de 1 à 5 p. 100 de cobalt; on place cette solution dans une fiole conique; on ajoute 1 cc. d' AzO^3H concentré, puis 15 cc. de nitrite à 40 p. 100; il se forme instantanément, avec effervescence, un précipité jaune orangé de cobaltinitrite.

Lorsque la liqueur est parfaitement éclaircie, on filtre sur un petit filtre; on lave le précipité avec 15 cc. de nitrite à 40 p. 100, qu'on réunit aux eaux mères; on additionne celles-ci de 0 cc. 5 d' AzO^3H ; après 12 heures de repos, il s'est formé un nouveau précipité, qu'on réunit au premier; on lave le tout avec la solution de nitrite à 10 p. 100. Une troisième précipitation est rarement utile, à moins que les liquides ne se troublent pendant la filtration.

Le filtre est introduit, avec son précipité, dans la fiole qui a servi à faire la précipitation, et l'on opère la dissolution au moyen de SO^4H^2 étendu et chaud ; on filtre ; on neutralise le filtratum au moyen du carbonate d'ammoniaque solide ; on ajoute 4 à 5 gr. d'oxalate d'ammoniaque et l'on électrolyse en employant un courant de 1 ampère environ par décim. carré, sous une tension de 3 à 4 volts.

L'auteur a ainsi obtenu des résultats très exacts en employant, pour 0 gr. 188 de cobalt, des quantités de nickel de 0 gr. 020 et de 0 gr. 200.

Dosage de l'azote organique sans appareil distillatoire ou gazométrique. — M. DENIGES (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mars 1903). — On emploie assez généralement le procédé de Kjeldahl pour doser l'azote organique ; lorsque cet azote organique est transformé en azote ammoniacal, on dose celui-ci, soit par l'hypobromite de soude, ce qui nécessite un appareil gazométrique, soit en distillant le liquide acide fortement alcalinisé et titrant acidimétriquement l'ammoniaque passée à la distillation, ce qui nécessite un appareil distillatoire.

On peut faire ce titrage sans recourir à l'emploi d'aucun appareil, en opérant directement sur le liquide de destruction et en appliquant les méthodes acidimétriques ordinaires.

Supposons qu'on ait à doser l'azote organique dans l'antifébrine ; on en prend 1 gr., qu'on attaque au moyen de SO^4H^2 pur, et l'on ajoute 10 cc. d'une solution d'oxalate neutre de potasse à 300 gr. par litre ; après décoloration du mélange et départ complet de toute trace appréciable d'eau, on place un entonnoir biseauté sur l'orifice du ballon, et l'on chauffe jusqu'à réduction à 2 cc. environ ; après refroidissement, on ajoute 50 cc. d'eau environ et l'on ajoute quelques gouttes de résazurine ; on verse ensuite de la lessive de soude non carbonatée, jusqu'à faible virage au violacé, couleur qu'on ramène au rouge pâlure d'oignon par SO^4H^2 normal.

On introduit alors le mélange dans un matras jaugé de 100 cc., et l'on complète le volume de 100 cc. avec les eaux de lavage du ballon à destruction.

On prend 50 cc. de ce liquide, qu'on introduit dans une fiole conique d'Erlenmeyer avec 10 cc. de soude normale ; on fait bouillir pour chasser l'ammoniaque et l'on chauffe jusqu'à ce qu'une goutte de réactif de Nessler, portée sur une baguette de verre dans les vapeurs, ne soit plus influencée par celles-ci ; l'acide qui était combiné à l'ammoniaque sature une proportion équivalente de soude ; on laisse refroidir ; on ajoute 10 cc. de SO^4H^2 normal, de la phénolphthaléine et de la soude normale jusqu'à coloration rose ; on a ainsi dépensé 3 cc. 75 de soude,

qui correspondent exactement à l'acide combiné initialement à l'ammoniaque ; du chiffre 3 cc. 75 on retranche 0 cc. 03, pour corriger l'excès équivalent à la quantité d'acide normal employé pour produire la teinte pelure d'oignon ; la quantité corrigée 3 cc. 7 représente

$$3,7 \times 0 \text{ gr. } 014 = 0 \text{ gr. } 0318 \text{ d'azote}$$

pour 5 cc. du liquide essayé ou 0 gr. 50 d'antifébrine ; 100 gr. de ce corps en contiennent 0 gr. 0318 \times 200 = 10 gr. 36 (le chiffre théorique est 10 gr. 37).

M. Denigès a répété les mêmes opérations sur 10 cc. du liquide de destruction, en se servant de soude décinormale et de SO^4H^2 décinormal, et il est arrivé exactement au même résultat.

Le dosage par l'hypobromite de soude a donné 10.23 d'azote pour 100 d'antifébrine.

M. Denigès a expérimenté sa méthode sur l'urine, et, pour une urine qui donnait 12 gr. 6 d'azote par litre avec l'hypobromite, il a obtenu 12 gr. 7 d'azote, en opérant comme il a été dit ci-dessus.

Pour que ce procédé soit applicable, il faut proscrire l'emploi de tout adjuvant dans lequel figurent des métaux lourds (cuivre, mercure, par exemple). L'oxalate de potasse, qui passe, après réaction, à l'état de sulfate, est l'adjuvant de choix.

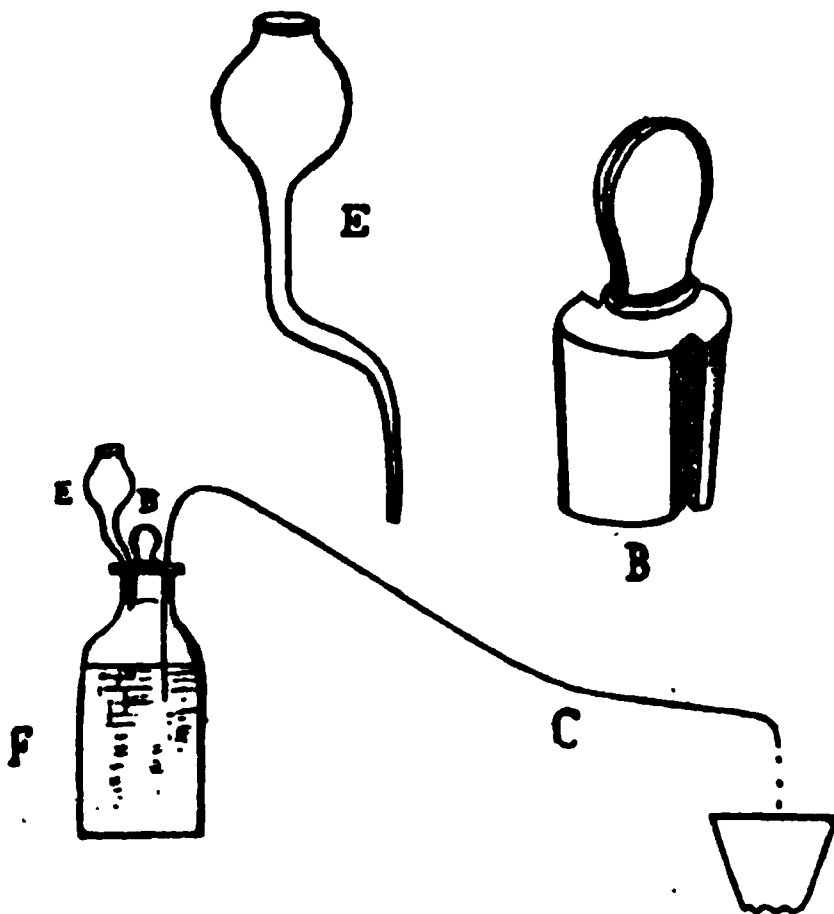
Pour obtenir une rapide destruction de la matière organique, il importe de ne placer l'entonnoir sur le col du ballon que lorsque les fumées blanches abondantes du début ont disparu et lorsque le liquide est réduit à un volume de 3 à 4 cc. ; lorsque la décoloration est complète, le résidu occupe un volume de 2 à 3 cc., et il ne reste pas un trop grand excès d'acide libre ; par suite, la neutralisation est obtenue avec une quantité de soude relativement faible.

Sur un dispositif simple pour la destruction intégrale des matières organiques. — M. G. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1902, p. 366). — Dans le procédé de destruction des matières organiques que l'auteur a précédemment décrit (1), la partie pénible de l'opération commence au moment où, les matières traitées et préalablement dissoutes par AzO^3H étant en milieu sulfurique bouillant, il est nécessaire d'ajouter fréquemment et par gouttes AzO^3H concentré.

Pour éviter à l'opérateur d'être en contact prolongé avec les vapeurs acides, l'auteur emploie un dispositif, tout en verre, qui permet d'achever l'opération en quelque sorte automatiquement et dans une cage d'évaporation.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 422.

Il consiste essentiellement en un flacon ordinaire F de 125 à 150 cc., bouché à l'émeri, et dont le bouchon B porte, faites à la lime et sur deux points opposés de son diamètre, deux petites rainures verticales, à coupe triangulaire, lesquelles permettent, lorsqu'on soulève légèrement le bouchon, le passage d'un petit



entonnoir de verre soufflé E, dont la douille est courbée en baïonnette, et d'un tube capillaire C, courbé une première fois à angle aigu et une seconde fois en un angle supplémentaire du premier, enfin terminé par une petite courbure.

En enfonçant le bouchon comme lorsqu'il s'agit de boucher un flacon, le tube capillaire doit rester fixé à la hauteur que l'on désire ; quant à l'entonnoir, il

est à frottement doux et comme libre dans sa rainure.

Le tout étant disposé comme l'indique la figure, et le flacon F étant plein d' AzO^3H , on soulève le bouchon, afin d'enfoncer le tube capillaire d'une quantité suffisante pour que, par une légère inclinaison du flacon dans sa direction, ce tube s'amorce lui-même par l'effet de la force ascensionnelle capillaire.

Ce point atteint, on règle l'écoulement, en soulevant ou abaissant le tube, puis le fixant dans la position voulue en enfonçant le bouchon.

L'appareil étant ensuite placé à un niveau suffisant, l'extrémité du tube capillaire est amenée au-dessus du petit entonnoir à longue douille qui pénètre le grand entonnoir renversé, suivant le dispositif indiqué antérieurement par l'auteur.

Mesure comparative du pouvoir isolant thermique et de la viscosité de quelques corps gras alimentaires. — M. C. SIGALAS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, 1903, p. 110). — L'auteur, ayant eu à classer un certain nombre de corps gras dans l'ordre de leur conductibilité calorifique, principalement en vue de l'établissement de données physiologiques relatives aux régimes alimentaires, a adopté le mode opératoire suivant :

Deux cylindres concentriques, en laiton mince, à fond plat, le plus grand de 35 millim. de diamètre et de 70 millim. de hauteur, le plus petit de 25 mill. de diamètre et de 65 millim. de hau-

teur, sont disposés l'un dans l'autre et maintenus en place, d'abord par un petit isolant en porcelaine de 5 millim. d'épaisseur, interposé entre les deux bases, et ensuite par une bague en caoutchouc qu'on fait glisser à frottement dur à la partie supérieure, entre les deux parois distantes de 5 millim., dès que l'espace interannulaire limité par les deux cylindres a été rempli de la substance à étudier. Le remplissage se fait à froid ou à chaud, suivant que le corps gras est liquide ou solide à la température ordinaire. On construit de la même façon autant de doubles cylindres qu'on a de corps différents à comparer. Cela fait, on choisit un nombre égal de bouchons de caoutchouc à un trou, tous semblables, et tels qu'ils s'enfoncent, dans chaque cylindre intérieur, jusqu'à un trait marqué sur chacun à la même distance du bord inférieur; on limite ainsi, dans chaque appareil, une cavité de même forme et de même volume, qu'il sera facile de remplir d'une même quantité d'eau chaude devant servir de source de chaleur et qui se trouvera séparée du milieu ambiant par une couche de 5 millim. d'épaisseur des diverses substances interposées. En disposant au milieu de cette masse d'eau un thermomètre sensible, fixé au bouchon de caoutchouc et dont la tige permet de suspendre l'appareil dans une enceinte à température constante, il ne reste plus qu'à observer, successivement avec chaque système, la durée du refroidissement correspondant à un même nombre de degrés, pour obtenir les valeurs comparatives des conductibilités thermiques.

Voici les résultats obtenus par M. Sigalas en opérant à une température de 13 degrés :

Substances remplissant l'intervalle des deux cylindres	Durée du refroidissement de la masse centrale de 40 à 35 degrés (1)
Végétaline (liquide à la température ambiante).	67 secondes.
Suif de bœuf (solide)	94 1/2.
Graisse de porc n° 1 (fluide).	96
Graisse de porc n° 2 (solide)	101
Margarine (solide)	103
Huile d'olive blanche n° 1 (liquide)	121
Huile d'olive blanche n° 2 (liquide)	126

Les corps ci-dessus ayant été classés ainsi dans l'ordre de leurs pouvoirs isolants pour la chaleur, l'auteur a voulu les comparer au point de vue de leur viscosité.

A cet effet, il a mesuré, suivant le dispositif d'Engler, leur durée d'écoulement. Afin de pouvoir opérer à une température à laquelle tous les corps essayés fussent liquides, l'éprouvette

(1) Ces températures ont été choisies de préférence parce qu'elles oscillent autour de la température normale des animaux supérieurs et de l'homme.

était maintenue verticale au centre d'une masse d'eau maintenue à 45 degrés dans une cloche à douille percée, renversée sur un support à entonnoir.

Dans ces conditions, la durée d'écoulement a varié entre 23 secondes pour la végétaline, 39 à 46 secondes pour les autres corps gras et 82 secondes pour l'huile d'olive.

Du rapprochement de ces chiffres on peut conclure que, pour les corps gras essayés par M. Sigalas, *le pouvoir isolant pour la chaleur (ou résistance calorifique) est fonction de la viscosité.*

Recherche de la saccharine dans les bières, vins, etc. — MM. BOUCHER et BOUNGNE (*Bull. de la Soc. chimique de Paris* du 5 mai 1903, p. 411). — On sait que la recherche de la saccharine dans le vin, la bière, etc., est quelquefois rendue difficile ou incertaine par suite de la présence, dans ces liquides, de tannins ou de substances extractives. La présence de l'acide salicylique rend également plus délicate la recherche de la saccharine, puisque cette substance est généralement caractérisée par sa transformation en acide salicylique.

Voici le mode opératoire que préconisent MM. Boucher et Bounge :

Bière. — La bière est additionnée de quelques gouttes de SO^4H^2 , puis traitée à froid par une solution de permanganate de potasse au 1/100.

Lorsque l'action du permanganate est terminée, on fait disparaître l'excès de ce réactif à l'aide d'une addition d'acide sulfureux ; on extrait ensuite la saccharine par l'éther.

Vin. — Pour le vin, on opère de même, mais à chaud. Il n'est pas nécessaire d'obtenir la décoloration totale du liquide, comme cela a lieu pour la bière.

Ce procédé présente, suivant les auteurs, les avantages suivants :

1° Destruction du tannin et de l'acide salicylique, qui gênent souvent les recherches ;

2° Destruction des matières colorantes ;

3° Obtention d'un liquide non émulsionné par agitation.

On peut remplacer le permanganate de potasse par le brome, mais cette substitution est peu recommandable pour le vin. L'acide salicylique, dans ce cas, serait éliminé par précipitation à l'état d'acide bromosalicylique.

Les auteurs se sont assurés, par de nombreux essais, que le permanganate détruit le tannin et l'acide salicylique et qu'il n'attaque pas la saccharine. En soumettant à l'ébullition, en présence d'un excès de permanganate de potasse, une solution contenant 1 milligr. de saccharine, ils ont pu ensuite extraire et caractériser cette dernière. On sait, d'ailleurs, que, dans la pré-

paration de la saccharine, on oxyde l'orthotoluolsulfamide par le permanganate de potasse.

Les auteurs font remarquer que, leur procédé permettant d'extraire la saccharine dans un grand état de pureté, on peut caractériser cette substance par la réaction de Börnstein (résorcine et SO^4H^2) et par celle de Wauters (1).

On sait que ces réactions ne sont pas caractéristiques si la saccharine est souillée par des impuretés.

La réaction d'Umikoff dans l'examen du lait de femme. — M. GRÉGOIRE (*Lyon médical* du 19 avril 1903. — Nos lecteurs connaissent la réaction d'Umikoff (coloration rose violacé que donne le lait de femme additionné de la moitié de son volume d'ammoniaque au dixième) (2). D'après Sieber, cette coloration serait due à l'action de l'ammoniaque sur l'acide citrique et sur les traces de fer que contient le lait de femme (3). M. Grégoire s'est demandé si cette coloration ne pourrait pas donner quelques indications sur l'élimination du fer par la mamelle.

Au cours des expériences entreprises par lui, il a constaté que le lait d'une nourrice, qui donnait très nettement la teinte caractéristique, ne donna plus qu'une coloration fort atténuée au moment où ses règles reparurent; dans les derniers jours des règles, la coloration cessa même complètement, et elle reparut après la cessation des règles. Le mois suivant, les mêmes phénomènes se reproduisirent, mais moins complètement, parce que les règles furent moins abondantes. On pourrait admettre que, pendant la menstruation, le fer s'élimine sous forme d'hémoglobine par l'utérus, ce qui détermine une diminution du fer dans le lait.

M. Grégoire a administré à une nourrice de l'acide citrique et du peptonate de fer, pensant que, si le fer était assimilé, il devait se produire une coloration plus intense; il n'en a rien été, ce qui semble prouver que le fer administré n'avait pas été assimilé.

Nouvelle réaction colorée de la cholestérine. — M. DENIGÈS (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de février 1903). — Il existe deux réactions colorées au moyen desquelles on caractérise la cholestérine : la première de ces réactions, celle de Liebermann, consiste dans la coloration rose-rouge, puis bleue, qui se produit lorsqu'on ajoute goutte à goutte,

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 188.

(2) Voir *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 319.

(3) Voir *Annales de chimie analytique*, 1901, p. 74.

en refroidissant, SO^4H^2 concentré dans une solution de cholestérine dans l'anhydride acétique.

Cette réaction réussit mieux lorsqu'on ajoute, à un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique, la cholestérine dissoute dans le chloroforme, l'alcool amylique, le chlorure de méthylène, le chlorure d'acétyle, le chlorobenzol, le benzol, le toluol, le xylol, l'éther de pétrole, l'éther, l'acide butyrique et d'autres dissolvants anhydres.

L'anhydride acétique peut être remplacé par les anhydrides des acides phtalique, benzoïque et isobutyrique.

Le spectre du mélange coloré présente, vers le milieu du rouge, une fine bande d'absorption très apparente, dès que la teinte bleue est assez marquée.

La deuxième réaction, celle de Salkowski, consiste dans la coloration rouge-sang qui se produit lorsqu'on agite dans un tube une solution chloroformique de cholestérine avec un égal volume de SO^4H^2 ($D = 1.76$) (1 volume d'eau pour 10 volumes de SO^3H^2 concentré); si la proportion de cholestérine est faible, la coloration peut être simplement jaune. SO^4H^2 qui surnage le chloroforme présente une florescence verte.

On peut, dans cette réaction, remplacer le chloroforme par le chlorobenzol, le chlorotoluol, le chlorure de méthylène ou le chlorure d'éthylène.

Si l'on verse dans une soucoupe un peu de la solution chloroformique colorée, celle-ci prend successivement, par hydratation, une teinte bleue, puis verte, enfin jaune.

Tant que la solution reste rouge, elle donne un spectre présentant une large bande d'absorption entre C et D.

On peut combiner les réactions de Liebermann et de Salkowski, en procédant de la manière suivante : on prend 2 cc. de solution chloroformique de cholestérine, qu'on agite avec 1 cc. de SO^4H^2 ($D = 1.76$); si la solution de cholestérine contient plus de 0 gr. 30 de cholestérine par litre, on observe la coloration rouge qui constitue la réaction de Salkowski.

On fait alors tomber, dans la couche chloroformique surnageant, de 1 à 5 gouttes d'anhydride acétique, suivant l'intensité de la coloration du chloroforme; on agite légèrement le tube, et il se développe une teinte carmin, tirant sur le violet lorsqu'on augmente la proportion d'anhydride acétique; SO^4H^2 sous-jacent prend une teinte rouge-sang, qui tranche manifestement sur celle de la couche chloroformique.

Lorsque la coloration de cette dernière couche est un peu intense, elle absorbe toute la région verte du spectre; si l'on dilue avec du chloroforme et si l'on examine au spectroscope, on aperçoit une large et forte bande d'absorption couvrant une partie du jaune et du vert, une autre bande au commencement du bleu, et, entre les deux, une raie fine, moins apparente que les

précédentes. La nature de ce spectre démontre que la matière colorante qui a pris naissance dans les conditions indiquées n'est pas celle qui se forme dans la réaction de Liebermann.

La réaction qui se produit dans les conditions ci-dessus mentionnées est très sensible et permet de caractériser la présence de la cholestérine dans une solution renfermant 2 centièmes de millig. de cholestérine pour 1 cc. de chloroforme.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Séparation quantitative des sulfures des autres haloïdes. — M. W. BILTZ (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 159). — Le procédé proposé par l'auteur est basé sur la différence de solubilité du sulfure d'argent et des autres sels haloïdes d'argent dans l'hyposulfite de soude ; l'auteur a vérifié l'exactitude de cette méthode en vue de son application générale. La solution contenant le mélange de sulfures et d'haloïdes alcalins est traitée par un excès de nitrate d'argent. En acidifiant faiblement par AzO^3H et agitant soigneusement, le précipité se dépose rapidement et se filtre facilement. Après avoir enlevé l'excès de nitrate d'argent par lavage (1), on fait passer le précipité dans un becherglas avec une solution à 50 p. 100 d'hyposulfite de soude, froide et faiblement ammoniacale ; on laisse agir pendant peu de temps ; on remet le liquide sur le filtre employé précédemment ; on lave avec une solution d'hyposulfite, d'abord froide, puis chaude ; le filtratum est précipité par un excès de sulfure d'ammonium ; si la précipitation du sulfure d'argent ne se produit pas à froid, il suffit de chauffer un peu pour la provoquer.

Les deux précipités de sulfure d'argent correspondant, l'un au sulfure, l'autre à l'haloïde, sont lavés avec de l'eau chaude saturée d'hydrogène sulfuré, puis on les réduit dans un courant d'hydrogène, afin d'effectuer la pesée de l'argent à l'état métallique.

L'auteur a obtenu, par ce procédé, des résultats satisfaisants en dosant le sulfure de potassium en présence de chlorure, de bromure ou d'iodure de potassium.

E. S.

Dosage des iodures en mélange avec d'autres sels.
M. C. KIPPENBERGER (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 163).
— L'auteur s'est proposé de doser les iodures dans une solution

(1) S'il passe du sulfure d'argent à l'état colloïdal, on lave avec de l'eau froide contenant un peu d' AzO^3H .

aqueuse ou alcoolique en présence d'iode libre, de chlorures, de nitrates, de sulfates, etc. Il a utilisé la méthode qu'il a imaginée pour doser l'acide iodhydrique dans des solutions de sels d'alcaloïdes. Cette méthode consiste à oxyder par l'acide chromique la solution aqueuse de l'iodure ; l'iode formé est séparé au moyen du chloroforme, et l'on titre cet iode avec une liqueur d'hyposulfite de soude. Pour doser l'acide iodhydrique en présence de l'iode libre, on titre d'abord celui-ci avec l'hyposulfite, puis on traite la solution comme il vient d'être dit. Dans le cas où le liquide à titrer renferme des bases organiques, par exemple des alcaloïdes végétaux, on rend le liquide alcalin, et on l'agite avec du chloroforme, qui dissout les alcaloïdes. On sépare le chloroforme, puis on met l'iode en liberté, et l'on continue comme dans le cas précédent.

La méthode peut être appliquée en présence des chlorures, mais non avec les bromures, car le mélange chromique ou l'acide chromique oxyde, à la température ordinaire, l'acide bromhydrique en solution aqueuse.

E. S.

Dosage de la chaux à l'état d'oxalate. — M. V. PAGUIREF. (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1902, p. 195). — Lorsqu'on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, on obtient souvent un précipité se déposant très lentement et passant au travers du filtre.

M. Paguiref évite cet inconvénient en opérant de la façon suivante :

La solution est neutralisée, puis additionnée d'acide oxalique en agitant avec une baguette de verre ; on neutralise l'acide oxalique en ajoutant de l'ammoniaque, jusqu'à réaction alcaline faible ; on chasse l'excès d'ammoniaque par la chaleur, en agitant de nouveau. Le précipité d'oxalate de chaux présente la même composition que par la précipitation au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, mais il se dépose rapidement, en quatre heures environ, et filtre facilement sans traverser le filtre.

Recherche et dosage du fluor dans les végétaux. M. FRESENIUS (*Zeits. f. Unt. der Nahr. und Genussmittel*, 1902, p. 1035). — L'auteur utilise la réaction de HF sur SiO_2 , qui produit du fluorure de silicium. On traite les cendres par de la silice et SO_4H^2 concentré, et l'on fait passer les vapeurs dégagées dans un petit tube en U renfermant de l'eau. Le fluorure de silicium se décompose et donne de la silice hydratée.

L'auteur a examiné des plantes croissant dans le voisinage de fabriques d'acide fluorhydrique ; elles renfermaient une forte quantité de fluor ; le bois d'un arbre en donnait 0,120 p. 100 du poids des cendres.

Le dosage a été effectué selon la méthode de Carnot à l'état de fluosilicate de potasse $K^2 Si F_6$: on transforme le fluor en acide fluorhydrique et fluorure de silicium en traitant la matière sèche par SO^4H^2 très concentré ; on reçoit les gaz dans une lessive de potasse ou un sel de potasse dont l'état de concentration et la température ont une grande influence sur l'exactitude du dosage ; on pèse le fluosilicate de potasse formé.

Nouvelle réaction colorée de l'acide borique. — M. M. E. CASSAL et G. GERRANS (*British Food Journal*, octobre 1902). — Cette réaction est une modification de la réaction bien connue du curcuma ; elle consiste à traiter l'acide borique en présence de l'acide oxalique par de la curcumine ou simplement du curcuma. Le mélange humide est séché à l'étuve et donne, après dessiccation, une coloration rouge magenta intense, différant par conséquent de celle qui se forme par l'action de l'acide borique seul sur le curcuma. Elle est, de plus, beaucoup plus sensible et permet de déceler des traces d'acide borique. Stable pendant 10 à 12 heures, elle disparaît ensuite graduellement ; elle est soluble dans l'alcool et l'éther, mais l'eau la détruit ; par les alcalis elle vire au bleu intense.

Pour la recherche de l'acide borique dans les matières alimentaires, il faut appliquer cette réaction sur les cendres. Celles-ci sont légèrement acidifiées par HCl étendu, puis humectées avec une solution concentrée d'acide oxalique ; on ajoute alors un peu de solution alcoolique de curcumine ou de curcuma ; on dessèche à l'étuve, et l'on reprend par l'alcool. Pour rendre le procédé plus sensible, dans le cas de très petites quantités d'acide borique, il est bon d'alcaliniser par la soude ou par l'eau de baryte la matière alimentaire avant de l'incinérer. On évite ainsi les pertes dues à la volatilité de l'acide borique au rouge.

Les sels alcalins en quantité assez forte sont un obstacle à la réaction. On peut utiliser cette coloration pour opérer un dosage colorimétrique.

Sur les méthodes de dosage de l'ozone. — M. A. LADENBURG, (*Chem. Ber.*, 1903, p. 115). — L'auteur compare les méthodes de dosage de l'ozone par les iodures, par le sulfite de sodium et par l'acide arsénieux. La méthode par l'iode donne les résultats les plus exacts ; le sulfite de sodium donne des résultats suffisants, mais cependant moins exacts ; on ne peut se servir de sulfite de sodium acide, qui absorbe également l'oxygène. La méthode à l'acide arsénieux, étudiée par Soret et par Thénard, fournit des chiffres très variables.

Peroxyde d'hydrogène cristallisé (*Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie*, 1903, p. 32). — La maison Merck vient de réaliser la préparation du peroxyde d'hydrogène pur à l'état anhydre, en opérant par congélation de solutions d'eau oxygénée de plus en plus concentrées. La solution qui renferme 95 à 96 p. 100 de H^2O^2 reste fluide jusqu'à -20 degrés dans les mélanges réfrigérants, quoique le point de fusion du peroxyde soit de -2 degrés. Dans l'éther carbonique ou le chlorure de méthyle, la solution se prend en masse. Une parcelle de cette masse, projetée dans des solutions concentrées refroidies à -8 ou -10 degrés, y détermine une magnifique cristallisation. Pour avoir le peroxyde anhydre, on fait recristalliser ces cristaux.

On peut obtenir, par ce procédé, des cristaux même à l'aide de solutions ne renfermant que 80 p. 100 de H^2O^2 . On évite ainsi les distillations assez dangereuses des solutions concentrées de peroxyde.

Le peroxyde anhydre, additionné d'une trace de mousse de platine ou de poudre de pierre ponce, se décompose avec une violence pouvant aller jusqu'à l'explosion.

Des mélanges de poudre de charbon et de magnésium, ou même de plomb avec des traces de pierre ponce, s'enflamment à son contact.

Quelques gouttes de H^2O^2 pur, placées sur de la laine ou sur une éponge humide, enflamment celle-ci instantanément.

Avec certains sels, le peroxyde d'hydrogène forme des combinaisons cristallisables.

Le produit pur, obtenu par cristallisation, paraît être transportable ; sa solution aqueuse peut être considérée comme l'agent antiseptique idéal, surtout pour le traitement des plaies ; il n'introduit, en effet, dans celles-ci aucun élément étranger et se dédouble en oxygène et hydrogène au contact des matières organiques.

Réactif très sensible de l'eau oxygénée (*Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie*, 1903, p. 32). — Le réactif le plus sensible trouvé jusqu'à présent est le sulfate de titane, qui permet de reconnaître l'eau oxygénée à une dilution de 1/1 800 000.

Avec l'eau oxygénée à la dilution de 1/18 000, on obtient une coloration jaune foncé ; avec l'eau oxygénée à 1/180 000, une coloration jaune pâle ; si la solution renferme 1/1 800 000 de H^2O^2 , la coloration est jaune clair ; cette coloration est très persistante.

Le sulfate de cérium ammoniacal constitue également un excellent réactif, quoique moins sensible. Il permet de déceler le peroxyde d'hydrogène dans une solution qui en renferme 1/180 000. La coloration est aussi très persistante.

Sur le dosage des superphosphates. — M. J. LEGRAND (*Bull. de l'Assoc. belge des chimistes*, 1902, p. 143). — Lorsqu'on fait l'analyse d'un superphosphate, on remarque que le filtratum provenant du lavage de la matière à analyser devient souvent trouble au bout de quelques instants. Ce trouble disparaît par l'addition d'une petite quantité d' AzO^3H .

Certains chimistes ont prétendu que le précipité en question était constitué par du sulfate de chaux resté dans le superphosphate et entraîné dans le filtratum par les lavages ; d'autres ont supposé que ce corps était du $\text{Ca}^2\text{H}^2(\text{PhO}^4)^2$ également entraîné par lavage.

L'auteur a constaté, par des essais répétés, que la substance qui se précipite est un mélange en proportion peu variable de phosphate de fer $[\text{Fe}^2(\text{PhO}^4)^2]$ et de phosphate d'alumine $\text{Al}^2(\text{PhO}^4)^2$. Il a également rencontré le corps $\text{Fe}^3(\text{PhO}^4)^2$.

Dans ce mélange, le fer est prédominant ; l'alumine n'est guère en quantité supérieure à 6 à 7 p. 100.

Permanganate de potasse en analyse volumétrique. — MM. GARDNER, NORTH et NAYLOR (*Chemist and Druggist*, 1903, p. 580). — On peut obtenir des solutions exactes de permanganate de potasse en faisant cristalliser ce sel deux fois, à l'abri de toute matière oxydable, et desséchant les cristaux à 100 degrés. Le titrage de la solution peut être fait d'une façon très exacte au moyen, soit de l'acide oxalique, soit de l'oxalate d'ammoniaque, soit du sulfate de fer et d'ammonium. Pour doser le fer dans les échantillons commerciaux de fer métallique, il vaut mieux titrer la liqueur de permanganate avec du fil de fer, mais en ayant soin de le débarrasser, au préalable, par filtration, du charbon graphitique. A. D.

Dosage de l'acide borique dans les végétaux. — M. A. HEBEBRAND (*Zeit. f. Unt. der Nahrungs und Genussmittel*, 1902, p. 1044). — On opère sur 25 à 50 gr. de substance, qu'on incinère après les avoir humectés avec 5 cc. d'une solution d'acétate de chaux à 10 p. 100 et d'une petite quantité d'eau ; on reprend les cendres par HCl , puis par la soude, afin d'éliminer le fer, l'alumine, etc. ; on filtre et on lave. Le filtratum est évaporé, puis repris par 5 cc. d' HCl et 15 cc. d'alcool absolu ; on ajoute au liquide 15 cc. d' HCl ($D = 1.19$) et enfin 0 cc. 2 d'une solution de curcuma à 0,1 p. 100 ; au bout d'un quart d'heure, on compare la coloration à des solutions de titre connu colorées par le curcuma exactement dans les mêmes conditions.

Indicateurs susceptibles d'être utilisés pour les titrages alcalimétriques en présence de nitrites et de formiates. — M. M. WEGNER (*Zeits. für analytische Chemie*,

1903, p. 153). — D'après les constatations de l'auteur, le réactif qui convient le mieux pour l'alcalimétrie, en présence de formiate et d'oxalate est l'azolitmine (préparée au moyen du tournesol) et l'alizarinsulfonate de sodium ; en présence de nitrite, l'avantage est à l'alizarinsulfonate de sodium et à la galléine, mais on peut aussi employer l'azolitmine, l'indicateur au salicylate et l'acide rosolique.

E. S.

Réaction générale des aldéhydes. — M. E. RIEGLER (*Zeits. für analytische Chemie*, 1903, p. 168). — L'auteur a déjà indiqué une réaction du formol, du fructose et du lactose, basée sur la coloration rose que prend, par la potasse, une solution diluée de ces corps chauffée avec du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de sodium. Cette réaction colorée se produit également avec toutes les aldéhydes (y compris les aldéhydes aromatiques) et leurs dérivés, tels que les hydrates de bromal ou de chloral ; elle s'exécute plus simplement et avec plus de sensibilité en remplaçant le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de sodium par l'oxalate de phénylhydrazine. On opère de la manière suivante : dans un tube à essai, on verse 5 cc. de la solution d'aldéhyde (qui doit être tout au plus au 1/100) ; on ajoute 5 cc. d'eau et une pincée d'oxalate de phénylhydrazine bien cristallisé ; on chauffe en agitant le tube, jusqu'à dissolution, et l'on ajoute à cette solution 10 cc. de lessive de potasse à 10 p. 100 ; on ferme le tube avec un bouchon de caoutchouc, et l'on agite vigoureusement pendant quelques secondes ; s'il y a une aldéhyde, le mélange se colore en rose rouge *pendant l'agitation*. Il faut que la coloration se produise pendant l'agitation, car elle apparaît toujours après un repos assez long.

Si le produit essayé est solide, on en met 0 gr. 05 dans 10 cc. d'eau ; on ajoute une pincée d'oxalate de phénylhydrazine ; on chauffe, et l'on termine comme ci-dessus.

Les sucres à fonction aldéhydique donnent aussi la réaction.

On peut, de cette manière, rechercher le sucre dans l'urine en opérant sur 1 cc. d'urine étendu de 10 cc. d'eau.

Enfin, la réaction est également applicable à la recherche des aldéhydes dans l'alcool ou dans l'eau de vie ; on dilue pour cela 5 cc. du spiritueux avec 5 cc. d'eau.

E. S.

Décomposition de l'acide salicylique par les moisissures. — M. F.-E. LOTT. (*Pharmaceutical Journal*, 1903, p. 385). — Dans une solution d'acide salicylique, on voit se former des colonies de moisissures qui finissent par détruire totalement l'acide. L'auteur n'a pu cultiver ailleurs cette moisissure, mais il pense que c'est une ustilaginée. La décomposition est beaucoup plus rapide dans les solutions qui renferment une trace de chlorure ferrique.

A. D.

Détermination du point de fusion de l'asphalte et des produits similaires. — MM. G. KRAEMER et C. SARNOW (*Chem. Ind.*, 1903, n° 3, p. 55). — Les auteurs procèdent de la manière suivante : on fond la substance à examiner dans un récipient à fond plat, chauffé au bain d'huile vers 150 degrés de manière que la hauteur de la couche liquide soit de 10 millim. environ ; on introduit dans le produit fondu un tube ouvert aux deux extrémités de 10 cent. de hauteur et de 6 à 7 millim. de diamètre et on le retire en le bouchant avec le doigt ; on prélève ainsi une prise d'essai, qu'on laisse se solidifier en maintenant le tube vertical et dont l'épaisseur est de 5 millim. environ ; on introduit, par dessus la couche d'asphalte, 5 gr. de mercure, mesuré dans un tube jaugé, et l'on dispose le tube ainsi préparé comme un thermomètre dans un becherglass placé à l'intérieur d'un becherglass plus grand, les deux vases étant remplis d'eau ou d'huile de vaseline (suivant la température à atteindre) ; on chauffe alors lentement, et l'on note, comme température de fusion, celle à laquelle le mercure traverse la couche d'asphalte. Les dimensions du tube, la hauteur de la couche d'asphalte et celle de la colonne mercurielle peuvent exercer une certaine influence sur les résultats obtenus, influence qu'on compense par l'emploi d'un poids égal de mercure dans tous les essais comparatifs ; d'autre part, les variations de la hauteur de la couche d'asphalte oscillant entre 5 et 7 millim. n'ont pas accusé de différences excédant 1/2 degré.

Recherche de la morphine par la réaction de Lloyd. — M. A. WANGERIN (*Pharmaceutische Zeit.*, 1903, p. 57). — On sait que la strychnine prend une coloration violette au contact de SO^4H^2 concentré et du bichromate de potasse ; Lloyd a constaté que le même phénomène se produit avec un mélange de morphine et d'hydrastine ; la présence du bichromate n'est même pas nécessaire, et la coloration violette se produit avec SO^4H^2 pur seul ; c'est ce qu'on appelle la réaction de Lloyd.

M. Wangerin s'est livré à des expériences ayant pour but de déterminer la sensibilité de cette réaction, et il a remarqué qu'il était indispensable d'opérer avec une quantité de morphine et d'hydrastine variant de 5 à 10 milligr. Avec des doses plus faibles, la réaction manque de netteté.

Il résulte de cette constatation que la réaction de Lloyd ne semble présenter aucun avantage au point de vue toxicologique, d'autant plus que les expériences qui ont été faites portent sur les alcaloïdes à l'état de pureté, ce qui n'a pas lieu lorsqu'on se livre à des recherches toxicologiques.

La réaction de Lloyd peut donc seulement servir à identifier la morphine ou l'hydrastine dans des préparations pharmaceutiques.

Dosage de la résine dans le jalap. -- M. A.-B. LYONS (*Pharmaceutical Review*, 1903, p. 61). — Dans un petit entonnoir, épuiser par l'éther 5 gr. de jalap finement pulvérisé ; évaporer la solution obtenue ; sécher et peser ; on obtient ainsi le poids de résine soluble à l'éther. Lorsque le marc est sec, on le traite par un mélange de 3 volumes d'alcool et de 2 volumes de chloroforme ; on recueille environ 50 cc. de liquide dans un entonnoir à séparation ; on ajoute 25 cc. d'eau ; on agite ; on décante la couche inférieure dans une capsule tarée ; le liquide surnageant est lavé avec un mélange de 3 cc de chloroforme et de 2 cc. d'alcool. Cette solution est évaporée avec la précédente ; on obtient ainsi le poids de résine insoluble dans l'éther.

A. D.

Essai de la gutta-percha. — MM. MARCKWALD et F. FRANK (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1902, p. 1029). — L'auteur indique, pour l'essai de la gutta-percha, le mode opératoire suivant :

A. — *Dissolution dans le chloroforme ; précipitation par l'acétone.* — On dissout 2 gr. environ de gutta sèche dans 15 cc. de chloroforme, et l'on verse peu à peu, et en agitant, la solution chloroformique dans 75 cc. d'acétone placés dans une fiole d'Erlenmeyer tarée.

La gutta se précipite, tandis que les résines et les graisses restent en solution. On décante dans un vase taré et on lave la gutta avec de l'acétone, qu'on réunit au liquide provenant de la décantation. On sèche la gutta à 100 degrés et on la pèse.

Il ne faut pas verser la solution acétonique dans le chloroforme, car, dans ce cas, la gutta se précipite sous forme d'une masse compacte, qui retient des résines qu'on ne peut plus enlever par les lavages subséquents.

B. — *Dissolution dans le chloroforme ; précipitation par l'alcool.* — On opère comme en A, mais en remplaçant l'acétone par l'alcool. On sépare ainsi la gutta des résines, mais ce procédé donne des résultats trop faibles pour la résine, si l'on opère à froid. Il faut opérer à chaud, mais alors l'opération s'exécute moins facilement.

C. — *Dissolution dans le chloroforme ; précipitation par l'éther.* — On dissout 2 gr. de gutta sèche dans 10 cc. de chloroforme, et l'on ajoute peu à peu à cette solution 100 cc d'éther (cette quantité d'éther est nécessaire pour précipiter la gutta). Le mélange reste limpide pendant environ une heure, puis la gutta se sépare sous forme d'une masse blanche volumineuse. Au bout de 24 heures, la précipitation est terminée. On filtre dans un matras taré, et on lave à l'éther.

D. — *Dissolution dans l'éther de pétrole.* — On chauffe au réfri-

gérant à reflux pendant une heure 1 gr. de gutta sèche avec 100 cc. d'éther de pétrole bouillant à 35-50 degrés. La dissolution est complète, mais, après refroidissement, la gutta se sépare complètement sous forme d'une masse volumineuse blanche. Au bout de 24 heures, la précipitation est complète. On filtre, on lave, on sèche et l'on pèse.

L'auteur, qui a opéré comparativement sur diverses guttas avec ces quatre procédés, donne la préférence au premier. Le procédé B donne toujours plus de gutta et, par conséquent, moins de résines que les trois autres.

Examen des colles et gélatines.— M. A. MULLER (*Zeit. f. angew. Chemie*, 1902, p. 482 et p. 1237). — La valeur d'une colle est proportionnelle à sa teneur en glutine, qu'on peut déterminer par le dosage de l'azote, selon la méthode de Kjeldhal. La glutine a une teneur en azote égale à 18,4 p. 100. L'auteur propose de faire le dosage de la glutine de la façon suivante : précipiter un poids connu de la gélatine à essayer par un excès d'une solution de tannin titrée au permanganate de potasse ; filtrer et déterminer l'excès de tannin à l'aide de la même solution de permanganate. Pour tenir compte de la quantité de liqueur oxydante absorbée par les impuretés organiques contenues dans la gélatine et non précipitées par le tannin, on élimine l'excès de ce dernier par digestion avec de la peau en poudre, et l'on titre au moyen du permanganate de potasse, en déduisant le volume ainsi employé de celui employé précédemment.

Connaissant le tannin fixé par la glutine, on déduit cette dernière, sachant que 100 gr. de tannin précipitent 139 gr. 1 de glutine. Les résultats obtenus par cette méthode concordent assez avec ceux obtenus par le dosage de l'azote.

L'auteur a ensuite expérimenté comparativement les méthodes de Woy (1), basées sur le dosage de l'azote ; sa méthode propre, basée sur la précipitation par le tannin en excès ; la méthode de Fells pour la détermination de la viscosité (2) et la méthode de Stelling (3), basée sur la précipitation au moyen de l'alcool.

Il a constaté que le dosage de l'azote fournit de bonnes indications sur la valeur des produits examinés, mais à la condition qu'ils ne renferment pas de produits de décomposition de la gélatine par une température élevée, produits qui renferment de l'azote, mais n'ont pas de propriétés agglutinantes. Si l'échantillon examiné est très impur, notamment s'il renferme des dérivés azotés pyrogénés, il indique le mode opératoire suivant :

(1) *Zeits. f. off. Chem.* 4. p. 755.

(2) *Chem. Zeit.* 1899. p. 376.

(3) *Chem. Zeit.* 1897. p. 461.

1°) Faire une solution de 10 gr. d'échantillon dans 500 cc. d'eau et doser l'azote total sur 20 cc. de solution.

2°) Faire une solution de 10 gr. dans 30 cc. d'eau chaude, puis ajouter à froid et graduellement de l'alcool à 96° en agitant ; au bout de 16 à 18 heures, la gélatine est précipitée et le liquide clarifié ; on complète exactement au volume de 250 cc. ; on prélève 25 cc. de filtratum ; on chasse l'alcool, et l'on dose à nouveau l'azote. La quantité d'azote ainsi trouvée est celle qui se rapporte aux produits azotés solubles dans l'alcool, conséquemment aux *non-gélatine*. La différence entre les deux résultats constitue l'azote de la gélatine vraie.

Etudes chimiques et physiques sur les beurres de Norwège. — MM. Er. WERENSKIOLD, S. HALS et H. GREGG, (*Biedermanns Centralblatt*, 1903, p. 141). -- Les essais faits par les auteurs embrassent la période du mois de novembre 1898 au mois de décembre 1901 et se rapportent à 682 échantillons de beurre provenant de 21 laiteries des différentes contrées de la Norwège.

Le poids spécifique à 37 degrés 8 (100 degrés Farenheit) a varié entre 0,9082 et 0,9130. Les moyennes mensuelles des trois ou quatre premiers mois de l'année se rapprochent d'une façon assez constante de la valeur maxima ; au printemps, les moyennes baissent de 0,9111 à 0,9104, pour remonter en octobre et atteindre le maximum pendant les derniers mois de l'année. Le degré réfractométrique, déterminé à 45 degrés avec l'appareil Zeiss, a varié de 38° 7 à 43° 7 ; les moyennes mensuelles variaient de 39° 5 à 41° 95 ; les variations se produisent en sens inverse de celles du poids spécifique. Dans les premiers mois et les deux derniers, l'indice de réfraction est bas ; il est plus fort dans les mois d'été.

L'indice de Reichert-Meissl varie en sens inverse de l'indice de réfraction. De mai à septembre, le chiffre est faible ; les moyennes mensuelles sont inférieures à 30 ; l'indice s'abaisse à 25 et même à 21,1 en juin. Par contre, dans les mois d'octobre à avril, on n'a jamais observé un chiffre inférieur à 26,5, et la moyenne mensuelle varie de 30 à 31 ; le chiffre maximum a été de 34,9.

L'indice d'iode suit des variations parallèles à celles de l'indice de réfraction. Les moyennes mensuelles allaient de 30,6 (novembre) à 39,6 (juillet), avec un minimum de 28,2 (novembre) et un maximum de 45,1 (juin).

Les variations qu'on constate, selon les saisons, dans les propriétés du beurre, se produisent avec des intensités très différentes dans les diverses laiteries.

E. S.

Dosage de l'acide borique dans la margarine. —

M. A. BEYTHIEN (*Zeit. f. Unt. der Nahr. u. Genussm.*, août 1902.)
— On pèse 50 à 100 gr. de margarine dans un ballon d'Erlenmayer à large col ; on ajoute 50 cc. d'eau chaude ; on bouche avec un bouchon en caoutchouc, et l'on agite fortement à plusieurs reprises ; aussitôt que les couches sont séparées, on filtre le contenu encore chaud du ballon sur un filtre sec, et l'on refroidit le filtratum au moyen d'un courant d'eau ; on neutralise une partie aliquote du filtratum avec de la soude normale décime, en présence de la phénolphtaléine, puis, après addition de 25 cc. de glycérine, on titre exactement. En même temps, on cherche le titre de la solution de soude avec des quantités connues d'acide borique ; il faut tenir compte, dans le titrage, de la quantité d'eau contenue dans la margarine ; on peut, dans la pratique, l'évaluer à 10 p. 100.

Un réactif de l'huile de sésame et de l'huile de foie de morue. — M. CIUPERCESCO (*Bulletin de l'Association pharmaceutique de Roumanie*, 1903, n° 1). — Pour caractériser l'huile de sésame, M. Ciupercesco propose la réaction suivante : on fait un mélange de 9 cc. d'eau et de 15 cc. de SO^4H^2 pur ($D = 1.84$) ; on prend 8 cc. de ce mélange, auquel on ajoute 4 cc. d'huile de sésame et 3 cc. d' AzO^3H pur ($D = 1.37$) ; on agite fortement pendant 30 secondes ; le mélange prend une coloration vert-pré qui persiste pendant près d'une minute ; l'huile d'olives, dans les mêmes conditions, ne donne aucune coloration, et l'huile de coton donne une coloration jaune-brun. On peut, par ce procédé, reconnaître la présence de l'huile de sésame dans une huile n'en renfermant que 5 p. 100 (1).

Le même réactif permet de caractériser l'huile de foie de morue ; on prend encore 8 cc. de réactif sulfurique, auquel on ajoute, comme ci-dessus, 4 cc. d'huile et 3 cc. d' AzO^3H ; à la ligne de contact, on observe une coloration cerise-violet, et, par l'agitation, le mélange prend une coloration rouge-cerise, qui passe au jaune pour l'huile, tandis que l'acide devient incolore.

Aucune autre huile animale ne donne cette réaction.

M. Ciupercesco explique la réaction précédente en admettant que SO^4H^2 produit une coloration rouge-violette due aux acides biliaires, tandis que le bioxyde d'azote résultant de l'action de SO^4H^2 sur AzO^3H produit une coloration rouge-brun ; d'autre part, l'oxygène met en liberté l'iode contenu dans l'huile, ce qui rend la coloration plus apparente ; l'ensemble des colorations donne la couleur rouge-cerise.

(1) Cette réaction, peu appliquée depuis qu'on a signalé la réaction plus nette qui consiste à faire agir le furfurol et HCl , est connue depuis longtemps. Le réactif de Behrens était un mélange à volumes égaux de SO^4H^2 et AzO^3H , qu'on faisait agir à froid sur l'huile et qui servait à caractériser l'huile de sésame (*Rédaction*).

Essai des vernis à l'huile de lin. — M. le D^r E. v. NEANDER (*Chem. Zeit.*, 1903, p. 52). — L'auteur constate que les principales falsifications des vernis à l'huile de lin consistent dans l'addition d'huiles minérales ou d'huiles de résine, et, pour leur recherche, il préconise, comme moyen plus simple que l'examen de l'insaponifiable, la détermination de l'indice de réfraction, qui est beaucoup plus élevé pour les huiles minérales et de résine que pour les huiles de lin. Si la valeur de l'indice de saponification, qui est de 190 à 193 pour le lin pur, correspondant à l'élévation de l'indice de réfraction, est faible, égale à 170 par exemple, la réfraction au butyro-réfractomètre de Zeiss étant de 96-98 (au lieu de 87-89 pour le lin pur), la présence de l'huile de résine est probable ; tandis que, si l'indice de saponification subit une diminution sensible, 130 par exemple, il faut se prononcer pour la présence de l'huile minérale.

Modification à la réaction de Huppert pour la recherche de la bile dans l'urine. — M. NAKAYAMA (*Zeits. f. physiol. Chemie*, 1902, 36, p. 398). — L'auteur a modifié et amélioré la réaction de Huppert pour la recherche de la bile dans l'urine et l'a rendue plus sûre et plus sensible. Les réactifs à employer sont les suivants :

1° Un mélange de 99 parties d'alcool à 95° et 1 partie d'HCl fumant, dans lequel on a dissous, pour 1 litre, 4 gr. de perchlorure de fer ;

2° Une solution de chlorure de baryum à 10 p. 100.

5 cc. d'urine ictérique, mélangés de 5 cc. de solution de chlorure de baryum, sont centrifugés pendant quelques instants ; on décante le liquide clair qui surnage le précipité ; on humecte le précipité avec 2 cc. du réactif n° 1 ; on agite et l'on fait bouillir. La liqueur prend une belle coloration verte ou bleu-verdâtre ; si l'on ajoute de l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses à cette solution bleue ou bleu-verdâtre, la coloration passe au violet et au rouge. Cette réaction est très sensible.

C. F.

Recherche de la rhubarbe dans l'urine. — M. PROKSCH (*Zeits. der allgem. Osterr. Apoth. Ver.* 1902, p. 337). — On sait qu'après l'ingestion de rhubarbe, l'urine réduit la solution alcaline de tartrate de bismuth, comme si elle renfermait du sucre.

Les réactions suivantes permettent de s'assurer si l'on a affaire à un composé résultant de l'absorption de rhubarbe :

1° L'urine, acidulée par HCl, puis agitée avec du xylol, est additionnée de potasse caustique ; s'il y a de la rhubarbe, il se forme, après 5 à 10 minutes, un anneau rose à la séparation des deux liquides.

2° Si l'on exécute la même réaction, en agitant avec du chloroforme au lieu de xylol, on obtient un anneau violet.

3° Si l'on traite l'urine par l'acide sulfureux, puis par le chloroforme, ce dernier prend une teinte violette lorsqu'on additionne l'urine de potasse caustique.

4° Traitée par l'acide sulfanilique, puis agitée avec du xylol, l'urine prend une teinte rouge vineux, tandis que la couche de xylol se colore en rose.

Analyse du lait condensé (*Méthode officielle du Ministère des Finances de Hongrie* — *Zeits Boe*, 1902, p. 547 ; d'après *Bul. chim. Sucr. et Dist.* 1902, p. 605). — Le lait condensé contient, avec du saccharose, des quantités notables de lactose, qu'on dose d'après son pouvoir réducteur. Ensuite, on traite par l'acide citrique, qui intervertit le saccharose, sans toucher au lactose, et l'on dose le sucre réducteur. La différence entre ce dosage et le précédent permet de calculer le saccharose.

L'interversion au moyen de l'acide citrique s'exécute en faisant bouillir pendant 10 minutes 50 cc. de solution à 2 p. 100 du lait condensé avec 5 cc. d'une solution d'acide citrique à 10 p. 100.

Réaction colorée de la tyrosine. — M. C. MOERNER (*Zeits. f. Physik u. Chemie*, 1902, p. 86). — La composition du réactif est la suivante : 1 volume de formol à 40 p. 100, 45 volumes d'eau, 55 volumes d' AzO^3H concentré.

Si, à 2 ou 3 cc. de ce réactif, on ajoute un peu de tyrosine (solide ou en solution), il se produit, par l'ébullition, une coloration verte très nette et très persistante.

Dans les nombreux essais faits avec des substances ayant une grande parenté avec la tyrosine, ce réactif n'a jamais donné la couleur caractéristique verte ci-dessus.

Dosage de l'amidon. — M. LIETI (*Sp. Ind.*, 1902, n° 42). — D'après l'auteur, les méthodes de dosage de l'amidon, sont erronées lorsqu'il y a une forte proportion de matières albuminoïdes. L'auteur propose la méthode suivante :

A) Si la substance est pauvre en cellulose, on mélange 10 gr. de la substance, dans un ballon de 500 cc., avec 75 cc. d'une solution alcoolique de 5 gr. de potasse dans 100 cc. d'alcool à 90° ; on chauffe pendant 20 minutes au réfrigérant ascendant ; on filtre après refroidissement rapide sous un courant d'eau, et on lave avec de l'alcool à 70° chaud ; le résidu et l'amiant du filtre sont replacés dans le ballon ; on fait tomber avec de l'eau chaude les parcelles qui tiennent à l'entonnoir ; on porte à 200 cc., et l'on ajoute 20 cc. d' HCl ; on fait bouillir pendant 2 heures et demie ; on refroidit alors rapidement, et l'on amène à 300 cc. ; on

dose le glucose par réduction au moyen de la liqueur de Fehling.

B) Si la substance est riche en cellulose, le filtre et le résidu sont placés dans le ballon avec 30 à 60 cc. de potasse à 38 p. 100; on dissout presque complètement, en chauffant au bain-marie; on amène à 400 cc.; on prélève 200 cc., qu'on traite après neutralisation par 20 cc. d'HCl; on invertit pendant 2 h. 1/2, et l'on continue comme plus haut.

Il peut se faire qu'il soit difficile de filtrer le résultat de l'attaque à la potasse alcoolique; dans ce cas, on lave trois fois avec de l'alcool à 70° et l'on filtre en abandonnant le résidu.

Essence de menthe falsifiée. -- M. C.-T. BENNETT (*Chemist and Druggist*, 1903, p. 591). — Une nouvelle falsification de l'essence de menthe consiste à y ajouter un mélange des divers éthers acétiques de la glycérine. Ce produit est obtenu par l'action prolongée à chaud de l'acide acétique sur la glycérine; c'est un mélange de mono, de di et de triacétine, employé comme dissolvant de l'induline et d'autres matières colorantes, dont on se sert dans la teinture du coton.

L'essence examinée avait comme caractères analytiques ;

Densité à 15 degrés.....	0.964
Déviatiou au tube de 100 mm.....	— 15°
Ethers (en acétate de menthyle)....	71,2 p. 100
Ethers après acétylation.....	53.1 p. 100
Indice de réfraction à 20 degrés.....	1.4581

Cette essence est soluble dans 2 volumes d'alcool à 70°; l'addition d'un excès d'alcool sépare des gouttelettes huileuses.

Par refroidissement et addition d'un cristal de menthol, elle ne cristallise pas; à la distillation fractionnée, on obtient, au-dessus de 240 degrés, 20 p. 100 de résidu de densité = 1.147, tandis que l'essence pure donne un résidu dont la densité ne dépasse pas 0.962.

A. D.

Recherche de la cochenille dans les gelées de fruits. — (*Zeits. f. öff. Ch.*, suivant *Ph. Centralhalle*, octobre 1902). — On agite avec de l'alcool amylique la gelée de fruits diluée. Si, après acidulation, l'alcool est coloré en orangé et s'il n'y a pas de matière colorante de la houille, il y a très probablement de la cochenille. On lave la solution alcoolique à plusieurs reprises avec de l'eau, et l'on ajoute à une partie de celle-ci de l'acétate d'urane, qui donne, avec la cochenille, une coloration vert émeraude. On alcalinise l'autre partie par l'ammoniaque; on obtient alors la couleur rouge pourpre de la cochenille.

Essai volumétrique du chloral. — M. C.-G. HINRICHS (*Pharm. Journ.*, 1903, p. 530). — Pour obtenir des résultats exacts, il faut employer la méthode suivante : dissoudre dans 50 à 100 cc. d'eau la prise d'essai d'hydrate de chloral (1 à 2 gr.) ; verser cette solution dans un excès de solution alcaline demi-normale (15 cc. par gr. de prise d'essai). Lorsque le liquide, d'abord troublé par la séparation du chloroforme, est devenu parfaitement limpide, on titre l'excès d'alcali avec la solution acide demi-normale ; 1 cc. de solution alcaline demi-normale correspond à 0 gr. 0827 d'hydrate de chloral.

A. D.

Recherche du bois de santal dans le cacao et la poudre de chocolat. — MM. RIECHELMANN et LEUSCHER (*Zeits. f. öff. Chem.*, 1902, suivant *Ph. Centralhalle*, octobre 1902). — On agite dans un verre à réaction 2 à 3 gr. de la substance à examiner avec environ 10 cc. d'alcool absolu. Si la matière est pure, l'alcool devient tout au plus légèrement jaunâtre ; la soude diluée donne un précipité blanc ; le chlorure ferrique ne donne rien. En présence du bois de santal, la solution alcoolique, filtrée, donne, avec la soude diluée, une coloration violette intense ; il en est de même avec une goutte de chlorure ferrique en solution alcoolique diluée.

Recherche du curcuma. — M. A. E. BELL (*Pharmaceutical Journal*, 1902, p. 551). — La diphénylamine est un excellent réactif pour la recherche microscopique du curcuma ; on prépare la solution en dissolvant 1 gr. de diphénylamine dans 20 cc. d'alcool à 90° ; on ajoute 25 cc. de SO_4H^2 pur ; on laisse refroidir le réactif avant de l'employer.

Pour la recherche du curcuma dans une poudre, on met, sur le porte-objet du microscope, une goutte de réactif, et l'on répand sur cette goutte une petite quantité de poudre. En regardant au microscope avec un objectif d'un pouce, on aperçoit de nombreux points rouge pourpre. Par comparaison avec une poudre type, on peut faire un dosage approximatif.

A. D.

Recherche de petites quantités de naphтол-alpha dans le naphтол-beta. — M. ARZBERGER (*Pharmaceutische Post*, 1902, p. 753). — Depuis qu'on a constaté que le naphтол-alpha est plus toxique que le naphтол-beta, il y a un intérêt à s'assurer de la pureté de ce dernier.

Le procédé recommandé par M. Arzberger est celui de M. Jorissen, et il opère de la façon suivante : on prend 30 centigr. du naphтол à essayer, qu'on dissout dans 3 cc. d'alcool ; on ajoute 10 à 15 cc. d'eau ; au bout d'un quart d'heure, et après avoir agité

à plusieurs reprises, on filtre ; on ajoute au filtratum 10 à 12 gouttes d'une solution de potasse à 10 p. 100 et 2 ou 3 gouttes d'une solution d'iode ioduré (1 gr. d'iode, 2 gr. d'iodure de potassium et 60 gr. d'eau) ; il se forme une coloration violette si le naphthol contient des traces de naphthol-alpha.

Réglisse. — M. W. VAN RIJN (*Pharmaceutical Journal*, 1902, 1, p. 173). — L'analyse de diverses marques de réglisse a donné les chiffres suivants :

Eau.	15,5 à 20,8
Cendres	4 à 6,3
Glycyrrhizine.	6 à 15
Insoluble à l'eau froide.	21,0 à 31,0

A. D.

Analyse du nitrite de sodium. — M. WEGNER (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 157). — L'auteur a essayé la méthode au permanganate de potasse et celle à l'acide sulfanilique. La première est très fidèle, si l'on observe les précautions voulues ; lorsque la coloration due à la dernière goutte de la liqueur de permanganate persiste pendant cinq minutes, on peut considérer que le titrage est terminé

La liqueur d'acide sulfanilique peut être préparée en dissolvant 33 gr.478 de cet acide dans 1 litre d'eau. Il est nécessaire d'employer une solution d'amidon fraîchement préparée.

L'auteur donne la préférence à la méthode au permanganate, car ce corps se trouve dans tous les laboratoires à un état de pureté suffisant, tandis que les préparations commerciales de l'acide sulfanilique ou de ses sels ne sont pas toujours suffisamment pures. Cependant la méthode au permanganate est faussée lorsque le nitrite contient des formiates, comme c'est le cas pour les produits intermédiaires de la fabrication des nitrites par le procédé Goldschmidt. Dans ce cas, il faut avoir recours au titrage à l'acide sulfanilique.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Vade-mecum du chimiste : *Recueil de méthodes d'analyses, publié sous les auspices du Syndicat des chimistes de Belgique*, par MM. AULARD, BILTÉRYST, CRISPO, EFFRONT, JOHNSON, MAINSBRECQ, RANWEZ, SACHS, SPINETTE et XHONEUX — Un volume de 500 pages (J-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefenille, Paris). — Prix : 12 francs. — L'ouvrage que nous présentons à nos lecteurs est divisé en cinq parties, qui ont été traitées par des chimistes différents, suivant les connaissances spéciales acquises par eux dans ces diverses parties.

La première partie, consacrée aux *engrais et aux aliments pour le bétail*, est due à MM. Biltéryst et Crispo ; elle comporte le dosage de l'azote sous toutes ses formes, celui de l'acide phosphorique et de la potasse, l'analyse des aliments pour le bétail et des aliments à base de mélasse, le dosage du peroxyde de fer et de l'alumine dans les phosphates, l'analyse du nitrate de soude, etc.

La deuxième partie, *la sucrerie*, a pour auteurs MM. Sachs et Xhonneux ; elle traite de l'analyse des betteraves, des sucres bruts, des mélasses, des jus de betteraves, etc.

La troisième partie, *la distillerie*, est due à MM. Effront et Aulard ; on y trouve l'analyse de la fécule et des céréales, l'analyse des moûts de distillerie au point de vue de la diastase, l'analyse du malt au point de vue de la distillerie, l'analyse des salins de potasse, des mélasses, etc.

La quatrième partie, *la brasserie*, traitée par M. Johnson, donne l'analyse du malt au point de vue de la brasserie, des farines de maïs et de riz, de l'orge, du houblon et des bières.

La cinquième partie, qui est consacrée aux *denrées alimentaires*, est la plus importante, puisqu'elle comprend 400 pages sur les 500 pages du volume. M. Mainsbrecq y a traité le beurre, la margarine, les graisses, les huiles, le lait et les fromages.

Les articles concernant le café et la chicorée, le cacao et le chocolat, le thé, le safran, la muscade, le maïs, les poivres, la cannelle, la moutarde, la levure, le miel, les sirops et les confitures, sont dus à M. Ranwez.

Viennent ensuite les eaux potables, très longuement traitées par M. Spinette, qui est aussi l'auteur des articles concernant le vinaigre, la bière, l'alcool et les spiritueux, les farines, les succédanés du sucre (saccharine et dulcine), ainsi que des pages consacrées à la recherche des substances conservatrices dans les denrées alimentaires.

Un chapitre spécial, rédigé par M. Mainsbrecq, traite de l'analyse des objets, ustensiles et récipients destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires.

L'ouvrage se termine par une série de 21 tableaux destinés à fournir aux chimistes des renseignements ou documents dont ils ont besoin à chaque instant.

C. C.

Technique des analyses chimiques, par J. TARBOURIECH. — 1 vol. de 509 pages (Maloine, éditeur, 23-25, rue de l'Ecole-de-Médecine, Paris). Prix : 6 francs. — On trouve dans ce volume un choix de méthodes analytiques qui, suivant le désir de l'auteur, joignent, autant que possible, la simplicité de la pratique à l'exactitude des résultats.

Dans le premier chapitre, on trouve, avec le détail de quelques opérations d'analyse courante, un recueil des réactifs les plus fréquemment employés ; les réactifs colorants et précipitants des alcaloïdes ; les formules des principales solutions titrées, avec les détails nécessaires pour effectuer leur préparation.

Le deuxième chapitre contient les réactions des acides minéraux, celles des bases minérales, des principaux acides organiques et des alcaloïdes, ainsi qu'un certain nombre de tableaux dichotomiques pour la recherche des bases ou des acides minéraux et celle des alcaloïdes.

Dans les chapitres suivants, on trouve exposés les détails pratiques de l'analyse des produits industriels (engrais, tartres, potasses, alcools, mine-

rais de fer, monnaies, savons, etc.), des matières alimentaires (vin, bière, cidre, vinaigre, huiles, lait, farines, etc.), des sécrétions organiques (urine, suc gastrique), des produits pharmaceutiques très nombreux (iodures, bromures, antipyrine, sulfate de quinine, opium, essences, pansements antiseptiques, etc.).

Afin de faciliter les calculs souvent complexes que nécessitent la plupart des opérations d'analyse quantitative, l'auteur indique, à la fin de chaque dosage, une équation unique, dans laquelle il suffit d'introduire le nombre lu sur la burette ou déterminé par la balance, pour en déduire, par une multiplication ou une division, la proportion de l'élément cherché dans 100 ou 1.000 parties du produit analysé.

Cet ouvrage, on le voit, est conçu dans un esprit essentiellement pratique, et, tel quel, il doit être d'une grande utilité pour les pharmaciens se consacrant à l'analyse chimique.

Epuration des eaux d'alimentation de chaudières et désincrustants, par A. TAVEAU. — 1 vol. de 158 pages de l'Encyclopédie des aide-mémoire Léauté (Gauthier-Villars, éditeur, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris); prix : 2 fr. 50. — Le problème de l'épuration des eaux destinées à l'alimentation des chaudières est un de ceux qui se posent à tous les industriels et pour lequel les chimistes sont fréquemment consultés; aussi est-il intéressant pour eux de connaître les conditions dans lesquelles doit s'effectuer cette épuration, les appareils qu'on utilise pour la réaliser et les désincrustants qu'on préconise dans le même but. Tout cela est fort clairement exposé dans le petit volume que vient de publier M. Taveau.

L'auteur indique, d'abord, quelles sont les principales impuretés de l'eau, ainsi que les méthodes d'analyse simples et faciles qui permettent de déterminer rapidement les éléments d'une épuration préalable et de contrôler les résultats obtenus par cette opération.

Les divers procédés d'épuration chimique et physique y sont ensuite exposés; de nombreuses figures permettent de comprendre le fonctionnement des appareils dont il est fait la description.

Les désincrustants, que certains commerçants entourent d'un véritable mystère, font l'objet d'un chapitre où sont exposés leur préparation et leur mode d'emploi.

Le volume se termine, enfin, par un rappel des prescriptions relatives au nettoyage des chaudières.

Tableaux synoptiques pour les analyses médicales (sang, suc gastrique, calculs biliaires), par L. BROQUIN, pharmacien de 1^{re} classé. 1 volume in-16 carré de 64 pages, avec figures (J.-Baillièrre et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, à Paris). Prix 1 fr. 50. — Nous avons déjà signalé plusieurs volumes de la collection des tableaux synoptiques que publie la maison Baillièrre. Ce qui doit faire apprécier ces volumes des praticiens, c'est la concision et la clarté des descriptions analytiques. Comme les précédents, les tableaux synoptiques pour les analyses médicales donnent, d'abord, des renseignements généraux. L'auteur expose ensuite les principaux dosages qu'on doit effectuer et indique successivement les réactifs, les appareils, le mode opératoire, les calculs de l'analyse. Aucun détail oiseux; aucune phrase inutile; le praticien n'a qu'à

suivre à la lettre tout ce qui est indiqué. C'est à ce point de vue que ces petits manuels seront utilement consultés dans les laboratoires.

Actualités vinicoles, par L. MATHIEU, agrégé de l'Université, directeur de la station œnologique de Bourgogne, à Beaune, 2^e série. — Un volume in-8 de 142 pages (Dujardin, 24, Rue Pavée, à Paris, éditeur). Prix ; 3 fr. 50. — Dans ce volume, M. Mathieu examine la plupart des questions relatives à la vinification et à la conservation des vins. On sait que les études scientifiques auxquelles on s'est livré depuis plusieurs années ont contribué grandement à améliorer les pratiques de la vinification. Les chimistes sont fréquemment consultés à ce sujet. Aussi l'ouvrage que vient de publier M. Mathieu présente-t-il, pour eux, un grand intérêt, et nous leur en conseillons la lecture.

Table des corrections alcoométriques donnant la force réelle des liquides alcooliques. (C'est-à-dire les indications que donnerait l'alcoomètre dans les divers liquides spiritueux amenés de la température à laquelle la force apparente en est prise, à celle de 15 degrés, calculée d'après la table de Gay-Lussac, de 1 à 25 degrés par 1/10 de degré et par 1/2 degré de température), par J. DUJARDIN, constructeur d'instruments œnologiques. (En vente chez l'auteur, 24, rue Pavée, Paris). Prix : 3 francs. — Tous ceux qui font des dosages d'alcool par distillation et qui opèrent avec des alcoomètres fractionnés par 1/2, par 1/5 et même par 1/10 de degré, sont obligés, en utilisant la table actuelle de Gay-Lussac, de chercher entre les lignes, de calculer ou d'interpoler, ce qui est long et expose souvent à des erreurs.

L'importance de plus en plus grande que prend le « degré alcool » dans les transactions commerciales, l'application de la nouvelle loi sur les boissons et la réglementation plus « serrée » des bouilleurs de cru et de tous ceux qui produisent de l'alcool, l'adoption toute récente, en 1903, par la Direction générale des contributions indirectes d'un alambic utilisant l'alcoomètre contrôlé par l'Etat, divisé en 1/10 de degré, enfin, l'emploi continu, par les Laboratoires des différents Ministères des Finances, du Commerce, de la Guerre et de la Marine, des alambics d'essais permettant d'utiliser les alcoomètres fractionnés en 1/10 de degré, lesquels sont nécessairement employés par tous les laboratoires municipaux et par les chimistes experts, toutes ces raisons, enfin, ont engagé M. Dujardin à publier la table de Gay-Lussac calculée par 1/10 de degré alcoolique, de 1 à 25°, travail fort long à composer, qui a consisté à garnir de 3 ou 4 chiffres chacun, plus de 9.500 casiers, mais qui rendra évidemment de grands services à tous ceux que le dosage minutieux de l'alcool intéresse. M. Dujardin est tout prêt à prolonger son travail jusqu'aux degrés extrêmes de la table de Gay-Lussac, si les demandes qu'il reçoit l'y encouragent.

Aide-mémoire de photographie pour 1903, 28^e année, par C. FABRE, docteur ès-sciences, 1 vol. de 240 pages (Gauthier-Villars, éditeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix 1 fr. 75. — Le 28^e volume de l'Aide-mémoire de photographie constitue un vade-mecum pour les amateurs et les professionnels. Il contient une revue très complète et très bien faite, dans laquelle on rend compte de tous les per-

fectionnements, de toutes les découvertes survenus en 1902 ; il constitue une sorte de Dictionnaire de poche, qui sera consulté avec fruit par ceux qui s'occupent de photographie.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Délégués du Ministère de l'Instruction publique au Congrès de chimie appliquée de Berlin. — Les délégués du Ministère de l'Instruction publique étaient : MM. Moissan, membre de l'Institut ; Lebeau, professeur à l'Ecole de pharmacie de Paris ; Etard et Bertrand, chefs de service à l'Institut Pasteur ; Gayon, doyen de la Faculté des sciences de Bordeaux ; Vigouroux, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux ; Buisine, professeur à la Faculté des sciences de Lille ; Gratz et Petit, professeurs à la Faculté des sciences de Nancy, et Sabatier, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse.

Délégués du Ministère du commerce au Congrès de chimie appliquée de Berlin. — M. le Ministre du commerce et de l'industrie a désigné les délégués chargés de représenter son département à la 5^e session du Congrès international de chimie appliquée qui doit avoir lieu à Berlin du 2 au 8 juin.

Le chef de la délégation était M. Moissan, membre de l'Institut ; les autres délégués officiels étaient : MM. Lindet, commissaire-expert du gouvernement pour les expertises en douane ; Leduc, chef de section au laboratoire d'essai du Conservatoire national des arts et métiers, et, en qualité de délégué-adjoint, M. Jablin-Gonnet, déjà délégué du syndicat des chimistes.

Délégués du Syndicat des chimistes. — Le Syndicat central des chimistes et essayeurs de France était représenté par M. Pellet, de Paris, président ; M. Michel, de Marseille, un de ses vice-présidents ; MM. Jablin-Gonnet, de Paris, et Quantin, du Havre, secrétaires ; M. Vicario, de Paris, membre du Conseil d'administration ; M. Nicolle, de Paris, et M. Rocques, de Paris, qui était en même temps chargé de représenter au Congrès les *Annales de chimie analytique*.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3^e.

CHIMISTE des Universités et de laboratoires industriels demande emploi. Références sérieuses. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales D. L.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur une nouvelle méthode d'analyse qualitative et quantitative des osmiures d'iridium,

Par MM. LEIDIÉ et QUENNESSEN.

En étudiant le procédé employé par Sainte-Claire Deville et Debray pour analyser les osmiures d'iridium, nous avons fait un certain nombre de remarques : ainsi, lorsqu'on traite, par les acides étendus, le produit de l'attaque des osmiures par le bioxyde de baryum, il se fait un dégagement de peroxyde de ruthénium, qui se volatilise en même temps que le peroxyde d'osmium. Ensuite, dans la séparation de l'iridium et du ruthénium, la précipitation de Ru^2Cl^6 par le chlorure d'ammonium peut n'être pas complète, et, lorsqu'on a traité par la potasse et l'azotate de potassium fondus les métaux qui résultent de la calcination des chlorures doubles insolubles, une partie de l'iridium peut se dissoudre dans l'eau avec le ruthénium, de sorte que le bioxyde de ruthénium précipité par les acides peut entraîner avec lui du bioxyde d'iridium. Enfin, ils dosent l'osmium par différence, en le chassant sous forme de peroxyde, de sorte qu'ils n'ont, pour contrôler le poids de cet élément, que le dosage des nombreuses impuretés renfermées dans les osmiures.

La méthode que nous proposons est une application de nos recherches antérieures. Elle est basée sur l'action que le bioxyde de sodium fondu exerce sur les métaux du platine (1) et sur les propriétés analytiques des azotites doubles de ces métaux (2).

I. — ATTAQUE DE L'OSMIURE D'IRIDIUM.

Comme il est exceptionnel de rencontrer, même dans les résidus de l'attaque de la mine de platine, des osmiures assez divisés pour pouvoir être attaqués directement, et comme les osmiures, dans leur état habituel, sont inattaquables par tous les réactifs et non susceptibles d'être pulvérisés, il faut préalablement les diviser. Nous employons, à cet effet, le procédé ancien, repris par Sainte-Claire-Deville et Debray, éliminant comme eux le zinc de l'alliage par la chaleur, car l'élimination par les acides chlorhy-

(1) LEIDIÉ et QUENNESSEN, *Bull. Société chimique* (3) t. XXVII, p. 179.

(2) LEIDIÉ, *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. CXXXI, p. 888, et *Bull. Société chimique*, (3) t. XXV, p. 9.

drique ou sulfurique est mauvaise ; le premier dissout des métaux du platine. le deuxième laisse un alliage de zinc qui peut déflagrer avec le bioxyde de sodium.

On fait fondre, dans une capsule de nickel, 10 gr. d'hydrate de sodium (préalablement fondu), et l'on y projette peu à peu un mélange intime de 10 gr. d'osmiure d'iridium avec 40 gr. de bioxyde de sodium ; on agite constamment avec une spatule de nickel, et l'on chauffe, de façon à maintenir la matière semi-fluide ; l'opération ne doit pas durer plus d'une demi-heure environ ; l'addition de soude a pour but d'abaisser le point de fusion du bioxyde et de diminuer considérablement l'attaque de la capsule ; la matière est coulée sur une plaque de nickel ; lorsqu'elle est froide, on la concasse, et on la projette, par petites portions, dans une capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir et renfermant un litre d'eau ; on traite aussi par l'eau ce qui adhère aux parois de la capsule ; on réunit toutes les liqueurs, et, lorsqu'elles sont refroidies, on les met à déposer dans des éprouvettes à décantation bouchées à l'émeri ; on décante la liqueur claire ; on reprend le résidu insoluble par de l'hypochlorite de soude étendu de son volume d'eau, afin de dissoudre le bioxyde de ruthénium qui pourrait prendre naissance par suite d'un dédoublement provoqué par l'eau ; on réunit les eaux de lavage à la solution primitive.

La liqueur ainsi obtenue renferme tout l'osmium et le ruthénium sous forme d'osmiate et de ruthénate, avec la majeure partie de l'iridium à l'état d'iridate. Elle peut aussi renfermer des traces d'or et de palladium, ainsi que le chrome, l'aluminium, le manganèse du minéral, à l'état de sels alcalins. La partie insoluble renferme le reste de l'iridium, le fer du minéral, le nickel provenant de la capsule, avec, quelquefois, des traces de platine et de rhodium.

II. — SÉPARATION DE L'OSMIUM ET DU RUTHÉNIUM.

La liqueur est placée dans une cornue en verre tubulée, dont le col étiré plonge dans le col d'un ballon à tubulure latérale et à tube central formant joint hydraulique, ballon semblable à celui qui sert pour la condensation du peroxyde de ruthénium (1) ; ce ballon est suivi de deux semblables, qui forment l'appareil condenseur ; ils sont tous trois plongés dans l'eau glacée et rem-

(1) JOLY, *Encyclopédie chimique de Frémy*, t. III, 17^e cahier, 3^e fascicule, Ruthénium, p. 236.

plis aux deux tiers d'HCl étendu de deux volumes d'eau ; les assemblages sont joints à l'émeri, ce qui empêche toute déperdition de vapeurs condensables ; les deux premiers ballons peuvent suffire, le troisième sert de témoin ; on fait passer dans la cornue un courant de chlore, d'abord à froid, puis, lorsqu'il commence à se dégager du liquide des bulles d'oxygène, en chauffant vers 70 degrés ; l'osmium et le ruthénium sont transformés en peroxydes volatils OsO^4 et RuO^4 , qui se condensent dans les ballons, l'iridium en sesquichlorure Ir^3Cl^6 , qui reste dans la cornue dissous à la faveur de l'excès de soude. Le contenu de la cornue doit rester alcalin jusqu'à la fin de la distillation, d'abord à cause de l'action de HCl sur RuO^4 , ensuite parce que le chlore, passant seul dans les récipients froids, donne de l'hydrate de chlore qui obstrue les tubes de dégagement (c'est cet hydrate que Joly a dû prendre pour une émulsion de RuO^4). Au cas où le contenu de la cornue deviendrait acide, on ajouterait de la soude ; on s'assure de la fin de l'opération en s'assurant que les gouttes qui distillent ne noircissent pas une solution d'hydrogène sulfuré.

Sous l'influence de HCl, le peroxyde RuO^4 se transforme en sesquichlorure Ru^3Cl^6 , qui est fixe, tandis que le peroxyde OsO^4 ne subit aucune transformation. Cette réaction, commencée à froid, doit être complétée par l'action de la chaleur. Pour cela, on réunit le contenu des trois condenseurs dans une cornue reliée elle-même à un système de trois ballons condenseurs, semblables à ceux de l'appareil précédent ; les ballons sont plongés dans la glace ; ils sont remplis aux deux tiers, le premier d'HCl étendu de deux volumes d'eau, pour arrêter le peroxyde RuO^4 incomplètement transformé, les deux autres d'une solution de soude à 12 p. 100 de NaOH, additionnée de 2 p. 100 d'alcool, qui est destinée à transformer le peroxyde OsO^4 en osmate de sodium ; on chauffe vers 70 degrés le contenu de la cornue, en y faisant passer un lent courant d'air ; lorsqu'il ne distille plus de peroxyde de ruthénium (les gouttes qui distillent ne doivent plus colorer en brun l'acide chlorhydrique), on cohobe le contenu du premier ballon, et on le remplit aux deux tiers d'une solution alcaline alcoolisée, comme celle des deux ballons suivants ; on pousse alors la distillation jusqu'à la fin, c'est-à-dire jusqu'à ce que les gouttes qui distillent ne noircissent plus une solution d'hydrogène sulfuré ; il faut généralement, pour atteindre ce résultat, distiller la moitié du contenu de la cornue. L'osmium est alors en entier contenu dans les condenseurs sous forme d'osmate ; le ruthénium se trouve dans la cornue, sous forme de

sesquichlorure ; ces deux combinaisons, qui ne sont pas volatiles, se prêtent facilement aux dosages ultérieurs.

Pour s'assurer que la séparation de Os et de Ru est complète, on procède ainsi : une solution renfermant OsO^4 et RuO^4 brunit sous l'influence de HCl (formation de Ru^2Cl^6 brun) ; une solution renfermant Ru^2Cl^6 et OsO^4 , traitée par le carbonate de baryte exempt de baryte et tout récemment préparé, donne un précipité de Ru^2O^3 ; la liqueur, privée, au moyen de SO^4Na^2 , du chlorure de baryum formé, ne doit pas devenir violette en présence d'une solution de soude alcoolisée (formation d'osmiate violet) (1).

III. — SÉPARATION DE L'IRIDIUM.

On acidule par HCl le contenu de la cornue, d'où l'on a chassé l'osmium et le ruthénium (dans la première distillation) ; on dissout dans HCl étendu et chaud le résidu insoluble dans l'eau provenant de l'attaque de l'osmiure par Na^2O^2 ; ce résidu y est très soluble, alors que les autres procédés d'attaque (par exemple potasse et nitrate de potasse) donnent une masse difficilement attaquable, même par l'eau régale. S'il se trouvait des cristaux d'osmiure non attaqués, parce qu'ils auraient été mal divisés, on les recueillerait et on les défalquerait du poids primitif ; on réunit les deux liqueurs ; la solution renferme alors tout l'iridium, ainsi que le fer du minerai, avec le nickel provenant de la capsule ; elle peut aussi renfermer des traces d'or, de rhodium et de platine, avec les autres métaux étrangers apportés par l'osmiure (chrome, aluminium, silicium, manganèse, cuivre, etc.) ; on la chauffe, et, pour en précipiter tous les métaux étrangers, on l'additionne successivement d'azotite de sodium, puis de carbonate de sodium, en suivant les indications données par l'un de nous à propos de la méthode générale de séparation des métaux du platine (2). Il ne reste plus en solution que de l'azotite double d'iridium et de sodium, qu'on transforme en chloro-iridate par HCl chaud ; puis, comme la grande quantité de chlorure de sodium contenue dans la liqueur pourrait gêner, soit pour la précipitation par le chlorure d'ammonium, soit pour la précipitation de l'iridium par le magnésium, on sature de gaz HCl cette liqueur refroidie ; le chlorure de sodium précipité est essoré et

(1) Nous nous proposons de substituer ce mode de séparation de l'osmium et du ruthénium à celui de Sainte-Claire-Deville et Debray, qui avait été primitivement adopté par M.-E. Leidié et qui figure à son procédé général de séparation des métaux de platine (*loco citato*).

(2) LEIDIÉ, *Comptes rendus Acad. des sciences*, t. CXXX, p. 888, et *Bull. Société chimique* (3) t. XXV, p. 9.

lavé avec HCl ; on réunit les liqueurs, qui ne renferment plus que du chloro-iridate de sodium, avec peu de chlorure de sodium.

IV. — DOSAGE DES MÉTAUX.

Osmium. — On réunit les liqueurs contenues dans les ballons renfermant l'osmiate de sodium (si elles n'étaient pas franchement violettes, on les chaufferait légèrement), et l'on y plonge des lames d'aluminium ; l'osmium se dépose à l'état de métal, pendant que l'aluminium se dissout dans la soude. Il faut avoir soin de ne pas ajouter, du premier coup, trop d'aluminium, car, l'alumine formée ne trouvant pas une quantité de soude suffisante pour la dissoudre, il se précipiterait un aluminate difficilement soluble dans les acides et dans les alcalis ; une fois la liqueur décolorée, l'osmium, qui s'est précipité et qui est très dense, est lavé par décantation, d'abord à l'eau, pour enlever l'aluminate de soude, puis à l'acide sulfurique dilué à 5 p. 100 de SO^4H^2 , pour enlever le reste de l'aluminium en excès, avec le fer que ce métal apporte avec lui ; on jette cet osmium dans une bougie filtrante en porcelaine d'amiante, placée dans un appareil à faire le vide, et on le lave à la trompe. Ces bougies ont été préalablement traitées par SO^4H^2 dilué à 20 p. 100, puis lavées, séchées, calcinées au rouge et pesées dans un tube fermé. L'osmium est séché dans une cloche remplie d'hydrogène, puis chauffé au rouge naissant et refroidi dans un courant de ce gaz ; l'hydrogène n'est chassé par l'acide carbonique que lorsque tout est refroidi, car ce dernier oxyde l'osmium à chaud. La bougie est pesée à nouveau dans un tube fermé.

Comme vérification, on peut chasser l'osmium sous forme de peroxyde OsO^4 , en chauffant la bougie au rouge dans un courant d'oxygène et en la pesant ensuite de nouveau.

Ruthénium. — On évapore doucement jusqu'à consistance sirupeuse la liqueur chlorhydrique, qui renferme le sesquichlorure Ru^2Cl^6 , de façon à en chasser l'excès d'acide ; on reprend le résidu par 50 à 60 cc. d'eau et l'on y projette peu à peu des fragments de magnésium ; la liqueur s'éclaircit, en passant par une teinte bleue, réaction caractéristique du ruthénium, faussement attribuée par Fischer à l'osmium, puis elle se décolore complètement ; on décante alors le liquide, et on lave la poudre avec de l'acide sulfurique à 5 p. 100 de SO^4H^2 , de façon à enlever l'excès de magnésium ; on jette sur un filtre ; on lave à l'eau ; on sèche, puis, après avoir incinéré le filtre à la température la plus

basse possible, on chauffe le tout dans l'hydrogène au rouge, et on laisse refroidir dans l'acide carbonique; enfin, on pèse.

Iridium. — La liqueur renfermant le chloro-iridate de sodium est évaporée, de façon à chasser le grand excès d'HCl qu'elle renferme; le résidu est repris par l'eau et étendu au volume de 500 cc.; de cette dilution, on prélève (suivant la teneur probable en iridium) de 50 à 100 cc., dans lesquels on projette peu à peu des fragments de magnésium, jusqu'à décoloration complète; la poudre est lavée à l'acide sulfurique à 5 p 100 et à l'eau, puis séchée; elle est, après incinération du filtre, chauffée dans l'hydrogène au rouge, refroidie dans un courant d'acide carbonique et pesée.

Dans toutes ces opérations, on emploie SO_4H^2 au lieu d'HCl, qui dissoudrait un peu de métal précieux.

V. — Des analyses ainsi conduites ont été exécutées sur des osmiures de provenances diverses. M. Riche, directeur des essais à l'Hôtel des monnaies, a bien voulu nous donner des osmiures provenant des opérations qu'on fait subir à l'or pour l'en purifier. Nous n'y avons jamais rencontré que quatre métaux : l'iridium, l'osmium, le ruthénium et le fer. Au contraire, dans les osmiures qui proviennent des résidus du traitement de la mine de platine par l'eau régale, on retrouve des traces des métaux de la mine de platine, avec les métaux communs qui accompagnent ce minerai; la séparation des métaux précieux se ferait alors par la méthode générale qui a été donnée par l'un de nous (LEIDIÉ, *loco citato*).

Il semblerait donc bien établi, comme d'ailleurs Sainte-Claire Deville et Debray inclinaient à le croire, que, lorsque l'osmiure d'iridium est bien débarrassé de la mine de platine à laquelle il est souvent mélangé, il ne renferme pas d'autres métaux que les quatre qui ont été cités plus haut.

Analyse et différenciation des mistelles et des vins de liqueur,

Par M. G. HALPHEN.

L'importation en France des vins à la fois riches en sucre et en alcool, tels que les vins dits « de liqueur » et les mistelles, est régie, au point de vue fiscal, par la circulaire n° 3231 du 20 mars 1902, qui prescrit de distinguer les vins de liqueur proprement dits d'avec les mistelles.

Les droits de douane qui frappent ces produits, à leur entrée

dans notre pays, sont si différents qu'il y a lieu de rechercher les caractères qui peuvent permettre de reconnaître à quelle catégorie appartient un produit alcoolique présenté aux frontières.

La solution de cette question n'est pas sans offrir des difficultés, en raison même de la nature des substances à analyser et aussi des analogies qu'elles présentent ; avant de l'examiner, il convient de rappeler ce qu'on entend par *mistelles* et par *vins de liqueur*.

On désigne sous le nom de *mistelles* les liquides provenant de l'expression de raisins frais, auxquels on a ajouté, aussitôt, une suffisante quantité d'alcool pour empêcher la fermentation alcoolique. Ils renferment la totalité du sucre du jus de raisin, et de l'alcool qui a été produit par toute fermentation autre que celle de son sucre. Ce sont donc des moûts additionnés d'alcool.

Les vins de liqueur sont des préparations qui peuvent être obtenues par différents procédés :

Lorsqu'on a affaire à des jus de raisins (*moûts*) très riches en sucre, on peut les laisser fermenter jusqu'à ce que l'alcool produit existe en suffisante quantité pour arrêter la fermentation. A partir de ce moment, le sucre restant dans le liquide échappe à l'action des levures et se retrouve dans le vin de liqueur en proportion d'autant plus grande que le liquide initial était plus riche en sucre de raisin. Ici, comme dans le cas précédent, l'alcool joue le rôle d'antiseptique et assure la conservation ultérieure du sucre.

Dans d'autres cas, on arrête la fermentation du moût avant qu'il y ait eu production de la quantité d'alcool nécessaire pour entraver l'action de la levure, en additionnant ce moût, en voie de fermentation, d'une suffisante quantité d'alcool.

L'arôme de ces vins, aussi bien que la richesse de leur titre alcoolique, les fait rechercher par les consommateurs. On les produit surtout dans les pays méridionaux : en Espagne, en Grèce, dans les îles Madère, en Sicile, etc.

En France, on prépare, notamment à Cette et à Marseille, des imitations de ces vins. La matière première mise en œuvre consiste en raisins muscats de Frontignan, de Rivesaltes, de Lunel, en Grenache, etc., et l'on opère par deux procédés différents :

1^o Le moût est saturé par du carbonate de chaux (craie ou marbre) et concentré jusqu'à ce qu'il marque 30 ou 32° B, puis additionné de 20 à 30 p. 100 de vin complètement fermenté, préparé avec ces mêmes raisins ; on remonte, au besoin, le titre alcoolique de ces mélanges, par addition d'alcool en nature. Il

s'agit donc, en réalité, d'un liquide composé de moût concentré, de vin fait et d'alcool.

2° On fait sécher les raisins, sur le cep, au soleil, sur la paille, ou même au four, opération destinée à concentrer le jus et à augmenter, par suite, sa richesse saccharine, et l'on en extrait par pression un moût très riche, qu'on ajoute à du vin provenant de raisin muscat, ou à du vin blanc ordinaire, ou même parfois à des piquettes de raisins secs.

Si nous laissons de côté les vins d'imitation, on voit que le problème qu'il s'agit de résoudre, pour distinguer les mistelles des vins de liqueur, consiste à reconnaître si, oui ou non, il y a eu fermentation, c'est-à-dire si tout l'alcool contenu dans ce vin provient uniquement d'une addition, ou si, au contraire, il a été produit, en totalité ou en partie, par la fermentation au sein même du moût.

La solution de ce problème ne peut évidemment se trouver que dans l'étude de l'acte de la fermentation. Or, les travaux de Pasteur ont établi que la décomposition de 100 parties de sucre de canne, sous l'influence de la levure, donnent, en moyenne, 51,1 d'alcool, 49,2 d'acide carbonique, 3,40 de glycérine, 1,30 de matières autres (cellulose, matière grasse, etc.) et 0,6 d'acide succinique. Il en résulte que toute production d'alcool au sein d'un moût a pour corollaire la production de glycérine et d'acide succinique, qui font défaut dans un liquide simplement préparé par le mélange d'un moût et d'alcool. Mais ces caractères distinctifs ne présentent pas, dans la pratique, autant de sécurité qu'on est en droit de l'exiger : d'une part, il n'est pas prouvé que l'acide succinique fasse défaut dans les moûts, et, d'autre part, l'addition de glycérine aux liquides vineux est une opération aisée et économiquement possible, qu'on pratique même actuellement sur des vins particuliers auxquels elle donne du moelleux et du fondu. En même temps que le sucre subit la transformation en alcool, la levure se développe aux dépens des matériaux du moût et forme, pour se reproduire, des substances albuminoïdes, de la cellulose et des matières grasses. Le carbone, l'hydrogène et l'oxygène nécessaires à l'élaboration de ces nouveaux principes sont certainement empruntés, au moins pour une bonne partie, à la matière sucrée et à l'eau, et leur formation ne peut être constatée par l'étude de la composition du liquide ayant subi la fermentation, car nous n'avons aucun moyen de faire le départ entre le sucre employé à produire de l'alcool, de la glycérine et de l'acide succinique, et celui mis en œuvre pour créer les tissus de la levure. Il n'en est pas de même pour l'azote.

La formation des matières protéiques s'effectue aux dépens des substances azotées du moût ; par suite, la fermentation doit se traduire par une diminution de la teneur en azote du moût primitif.

Or, il résulte des expériences de Pasteur que, non seulement la levure peut se développer et former des substances azotées organiques dans un milieu ne renfermant, comme azote, que des sels ammoniacaux, mais encore que, dans un mélange complexe, fait de matières azotées et de sels ammoniacaux, la levure fixe de l'azote provenant de ces derniers sels. Les travaux de M. Laurent établissent, d'autre part, que cette même levure n'utilise pas d'une façon sensible l'azote des nitrates ; ceux de MM. Duclaux, Laborde, Muntz montrent, au contraire, que l'azote ammoniacal est un aliment de choix pour cette même levure, qui le préfère à l'azote organique et l'absorbe avec avidité.

Les amides semblent se rapprocher de l'ammoniaque : MM. Wahl et Hanke ont, en effet, rapporté que, dans les moûts de bière, les amides sont facilement assimilées par la levure.

D'autre part, Pasteur et M. Mayer ont fait voir que l'albumine, la caséine, la fibrine, la créatine, la créatinine, la guanine, la caféine, l'asparagine (en liqueur légèrement acide) sont très peu aptes à fournir de l'azote à la cellule vivante.

On est donc autorisé à conclure, a priori, que, dans un milieu azoté complexe, la fermentation fera disparaître plus rapidement l'azote ammoniacal et amidé que les autres substances. Avec M. A. Gautier, nous avons cherché à le vérifier sur les moûts, liquides qui renferment habituellement des quantités appréciables de sels ammoniacaux, afin de déterminer le sort de cet azote ammoniacal au cours de la fermentation.

Comme le faisait prévoir l'ensemble de nos connaissances sur la fixation de l'azote par la levure, nous avons constaté que l'azote ammoniacal disparaît dès le début de la fermentation, et son absorption est si rapide qu'il n'en existe plus que de très minimes quantités lorsqu'il s'est produit quelques degrés d'alcool.

La disparition de l'azote ammoniacal serait donc, à lui seul, un caractère absolument spécifique de la fermentation, si diverses circonstances ne pouvaient en modifier la valeur, car il n'existe actuellement aucun moyen de soustraire à un moût de l'azote ammoniacal autrement que par la fermentation ; mais on se trouve en présence de deux difficultés : d'une part, certains moûts ne renferment que de minimes quantités de sels ammoniacaux, circonstance qui pourrait faire confondre les mistelles

préparées en les mettant en œuvre, avec des produits fermentés additionnés d'alcool, et, d'autre part, lorsque la fermentation s'accomplit dans de mauvaises conditions, en particulier lorsque la température s'élève trop, le moût s'enrichit en azote ammoniacal (1), si bien qu'il pourrait être confondu avec des moûts n'ayant subi aucune fermentation. Il en résulte que, si, dans un certain nombre de cas, le dosage de l'azote ammoniacal est, à lui seul, suffisant pour établir si un liquide a subi ou non la fermentation alcoolique, ce caractère est, dans d'autres cas, en défaut et doit être renforcé par de nouvelles déterminations.

Au nombre de celles-ci, nous avons retenu, comme étant plus particulièrement caractéristiques, les suivantes :

A. *Acidité volatile*. — On sait que, lorsque la fermentation s'effectue dans des conditions défectueuses, la vie anormale de la levure est caractérisée par la formation de quantités exagérées d'acides volatils. Nous avons reconnu, d'autre part, que les moûts renferment, à l'origine, de très minimes proportions de ces mêmes acides, qui s'accumulent régulièrement, même au cours d'une fermentation normale.

Les conclusions à en tirer sont les suivantes :

1° Si un liquide est à la fois très peu riche en azote ammoniacal et en acides volatils, on ne peut pas le considérer comme ayant fermenté, conclusion qui serait résultée de l'étude unique de l'azote ammoniacal.

2° Au contraire, un liquide riche en azote ammoniacal et supposé, par suite, n'ayant subi aucune fermentation devra être examiné plus attentivement, s'il renferme une proportion élevée d'acides volatils attestant une fermentation défectueuse.

3° La constatation simultanée de la présence de très peu d'azote ammoniacal et d'une proportion normale d'acides volatils caractérisera la fermentation.

Nous verrons plus loin dans quelles limites ces nombres oscillent. Signalons seulement, pour le moment, que ce second caractère n'est pas tout à fait décisif pour les cas 2° et 3°, les fraudeurs ayant la possibilité d'ajouter des acides volatils aux liquides qu'ils manipulent.

B. *Nature des sucres*. — Dans ces derniers cas, l'étude des sucres donne un appoint sérieux aux caractères précédents. On sait que, d'une façon générale, les jus de raisins parvenus à maturité renferment des matières sucrées qu'on peut considérer comme approximativement formées de parties égales de glu-

(1) Par suite de l'envahissement par les microbes qui produisent des sels ammoniacaux aux dépens des matières protéiques.

cose et de lévulose. Pendant la fermentation, la levure agit inégalement sur eux, attaquant de préférence le glucose. L'égalité de ces deux sucres est donc détruite par la fermentation, d'où un troisième caractère. Différentes circonstances limitent pourtant sa valeur. Voici les observations faites à ce sujet :

a) *Influence du cépage.* — Sur 12 cépages français étudiés, MM. Gayon et Dubourg ont constaté un rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}} = 0,92$ à 1,04. Ce rapport est descendu à 0,75 et même 0,67 pour de nombreux cépages américains.

L'étude de 19 moûts de Tunisie a fourni à M. Rocques (1) un rapport variant entre 0,88 et 1,15.

b) *Influence de la maturation.* — Les expériences de MM. Gayon et Dubourg et celles de M. Bouffard établissent que les jus de ces raisins renferment plus de glucose que de lévulose. Il ne semble pas, toutefois, qu'il y ait intérêt à employer ces produits dans la préparation des mistelles.

c) *Influence des moisissures et des bactéries.* — Certains vins ne sont préparés qu'avec le jus de raisins cueillis seulement après qu'ils ont été envahis par certaines moisissures, et notamment par le *botrytis cinerea*, qui produit la « pourriture noble » des cépages destinés à la préparation des vins de Sauterne et du Rhin. Les essais de MM. Gayon et Dubourg ont montré que le *botrytis cinerea*, aussi bien que le *penicillium glaucum*, l'*aspergillus niger* et l'*eurollium oryzae* font disparaître le glucose plus vite que le lévulose. C'est exactement le contraire qui se produit sous l'influence du ferment mannitique, lequel traduit, d'ailleurs, son action par la production de mannite facilement caractérisable.

d) *Influence de la greffe.* — Elle est nulle.

e) *Variation de l'influence de la fermentation.* — D'une façon générale, la fermentation d'un moût, effectuée dans les conditions habituelles, détruit, au début, beaucoup plus de glucose que de lévulose, comme l'ont vérifié les expériences de MM. Gayon, Blarez, Dubourg et Rocques, mais certaines levures, telles que le *saccharomyces exiguus*, produisent l'effet contraire. Un semblable résultat a été aussi observé par MM. Gayon et Dubourg avec une levure apiculée, mais ce ne sont là que des exceptions.

Il résulte des considérations précédentes que, dans un certain nombre de cas, l'expert ne pourra se prononcer qu'après avoir effectué un ensemble de déterminations comprenant :

(1) Rocques, *Revue générale de chimie pure et appliquée*, avril 1902.

- 1° Le dosage de l'azote ammoniacal ;
- 2° — de l'acidité volatile ;
- 3° — du glucose et du lévulose ;
- 4° — de la glycérine.

(A suivre).

Formules générales de corrections dans les analyses où l'on effectue une filtration partielle,

Par M. JUAN FAGES.

Nous examinerons successivement les trois cas suivants qui peuvent se présenter :

1^{er} CAS. — *Le composé à doser est dissous dans un liquide renfermant un précipité, et l'on se propose d'effectuer le dosage sur une partie aliquote du filtratum.* — Le volume du précipité étant inconnu, le moyen le plus simple, pour obtenir un résultat exact, consiste à faire deux déterminations, en amenant le liquide à 2 volumes différents, mais ayant entre eux des rapports simples.

Dans ce cas, la formule à appliquer se calcule de la façon suivante :

Soient : V' le volume de liquide primitif dans la première détermination, V le volume final après la précipitation et la dilution, y celui du précipité produit ; $V - y$ est, par conséquent, le volume du liquide.

Soient $\frac{V'}{2}$, $V \frac{y}{2}$ et $V - \frac{y}{2}$ les volumes correspondant à la seconde détermination. Soit finalement p et p' les poids du composé déterminé dans 1 cc. du filtratum dans chaque cas : $p(V - y)$ et $p' \left(V - \frac{y}{2} \right)$ seraient les poids du même corps existant dans les volumes $V - y$ et $V - \frac{y}{2}$, ainsi que dans les volumes V' et $\frac{V'}{2}$ du liquide primitif.

Le volume $\frac{V'}{2}$ étant la moitié de V' , le poids du corps existant en V' sera le double de celui existant en $\frac{V'}{2}$. Nous aurons donc :

$$p(V - y) = 2 p' \left(V - \frac{y}{2} \right). \quad [1]$$

D'autre part, $\frac{p(V - y)}{V'}$ et $\frac{p' \left(V - \frac{y}{2} \right)}{\frac{V'}{2}}$ représentent l'un et

l'autre le poids du corps contenu dans 1 cc. du liquide primitif et que l'on se propose de déterminer. Nous aurons donc :

$$x = \frac{p(V - y)}{V'} ; \text{ et } x = \frac{2 p' \left(V - \frac{y}{2} \right)}{V'} \quad [2]$$

En combinant l'équation [1] avec l'une ou l'autre des équations [2], on déduit :

$$\text{I.} \quad x = \frac{V}{V'} \times \frac{pp'}{(p - p')}$$

formule qui donne le poids du corps contenu dans 1 cc. de solution primitive. Le rapport $\frac{V}{V'}$ est, dans la pratique, un facteur très simple et constant pour chaque corps.

Si le dosage du corps peut se faire au moyen du polarimètre, $p = \frac{\alpha F}{100}$ et $p' = \frac{\alpha' F}{100}$, α et α' étant les déviations observées dans les deux déterminations et F le facteur correspondant au corps en question. En remplaçant $p - p'$ par ces valeurs, nous voyons que la formule I se transforme de la manière suivante :

$$\text{II.} \quad x = \frac{1}{100} \times \frac{FV}{V'} \times \frac{\alpha\alpha'}{\alpha - \alpha'}.$$

En pratique, $\frac{FV}{V'}$ est une constante pour chaque corps, lorsqu'on suit toujours le même mode opératoire, et le calcul donnant le poids du corps est alors très simple ; le pourcentage est donné par la formule $x = K \times \frac{\alpha\alpha'}{\alpha - \alpha'}$, K étant égal à $\frac{FV}{V'}$.

Exemple : $V = 80$; $V' = 40$; $F = 0 \text{ gr. } 2062$. Nous voyons que $K = 2 \times 0 \text{ gr. } 2062$ et $x = \frac{2\alpha\alpha'}{\alpha - \alpha'} \times 0 \text{ gr. } 2062$, qui est la formule de Denigès pour la détermination du lactose dans le lait (elle donne en réalité le 1/10, car celle de Denigès donne le lactose par litre et notre formule le donne pour 100 cc.)

Si le dosage du corps se fait au moyen d'un liquide titré $p = \frac{nF}{a}$ et $p' = \frac{n'F}{a}$, n et n' étant les cc. du liquide titré employés dans chacune des deux déterminations avec les filtratum, dont les volumes sont dans les deux cas V et V' , a et F les facteurs correspondant au corps à déterminer et au liquide titré employé. En substituant les valeurs de p et p' dans la formule I, nous avons la formule :

$$\text{III.} \quad x = \frac{VF}{V'a} \times \frac{nn'}{n - n'}$$

qui donne le poids du corps contenu dans 1 cc. de solution primitive en fonction des cc. de liquide titré employés dans les deux déterminations, et d'un facteur $\frac{VF}{V_a}$ qui, dans chaque cas, est constant, si l'on opère dans des conditions identiques. Si ce facteur, constant pour chaque cas, est multiplié par 100, la formule donne le poids contenu dans 100 cc. de solution primitive.

II^e CAS. — *Dosage d'un élément soluble en présence d'éléments insolubles.* — Soit P le poids du corps et V le volume de solution. En filtrant et dosant dans le filtratum, le résultat est erroné par excès. En répétant le dosage sur un poids $\frac{P}{2}$, toutes choses égales d'ailleurs, et appliquant les formules suivantes, on obtient un dosage exact.

Soit P et $\frac{P}{2}$ les poids du corps primitif dans chaque détermination, p et p' celui du corps contenu dans 1 cc. de chaque filtratum, V le volume total dans les deux cas ; V — y et V — $\frac{y}{2}$ est celui du liquide dans chaque cas ; y et $\frac{y}{2}$ étant les volumes des insolubles, p (V — y) et p' (V — $\frac{y}{2}$) seront les poids de corps existant dans les volumes V — y et V — $\frac{y}{2}$, et dans les poids primitifs P et $\frac{P}{2}$ respectivement. De même que dans le cas primitif, nous aurons $p(V - y) = 2 p' \left(V - \frac{y}{2} \right)$; $x = \frac{p(V - y)}{P}$ et $x = \frac{2 p' \left(V - \frac{y}{2} \right)}{P}$; en remplaçant dans l'une ou l'autre des deux dernières équations y par sa valeur déduite de la première, nous obtenons la formule :

$$\text{IV.} \quad x = \frac{V}{\bar{p}} \times \frac{pp'}{p - p'}$$

qui est le poids exact du composé à doser existant dans 1 gramme du corps primitif. De même que dans le cas précédent, $\frac{V}{\bar{p}}$ sera une constante pour chaque corps déterminé en opérant toujours de la même façon.

Si p et p' ont été déterminés polarimétriquement, nous voyons

que $p = \frac{\alpha F}{100}$ et $p' = \frac{\alpha' F}{100}$, et, en substituant ces valeurs dans la formule (IV) nous obtenons :

$$V. \quad x = \frac{1}{100} \times \frac{FV}{P} \times \frac{\alpha\alpha'}{\alpha - \alpha'}$$

dans laquelle $\frac{FV}{P}$ est une constante. Si nous appelons K la dite constante, et si nous multiplions la dernière formule par 100, nous aurons :

$$x = K \times \frac{\alpha\alpha'}{\alpha - \alpha'}$$

qui donne la proportion centésimale d'un composant soluble en fonction des deux observations polarimétriques, obtenues avec deux solutions préparées, l'une avec le poids P et l'autre avec un poids $\frac{P}{2}$ du corps primitif.

Exemple :

$$V = 100 ; P = 10 ; F = 0,752 ; K \text{ sera égal à } 10 \times 0,752$$

et
$$x = 10 \times \frac{\alpha\alpha'}{\alpha - \alpha'} \times 0,752.$$

Cette formule est celle qui a été proposée par M. Leys (1) pour la détermination du sucre dans le chocolat, multipliée par 10, car celle de M. Leys donne la teneur en sucre pour 10 gr. de chocolat, et celle-ci la teneur pour 100 gr.

Si p et p' ont été déterminés volumétriquement, $p = \frac{nF}{a}$ et $p' = \frac{n'F}{a}$, n , n' et F représentant les mêmes valeurs que dans le cas précédent. En remplaçant p et p' par ces valeurs dans la formule (IV) nous aurons la formule :

$$VI. \quad x = \frac{VF}{Pa} \times \frac{nn'}{n - n'}$$

qui donne le poids du composé à déterminer existant dans un gramme du corps primitif en fonction du nombre de cc. de solution titrée employée dans les deux déterminations et du facteur $\frac{VF}{Pa}$ qui, dans chaque cas déterminé, est constant si l'on opère toujours dans les mêmes conditions. En multipliant ce facteur par 100, la formule donne immédiatement la proportion centésimale de l'élément cherché.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 49.

III^e CAS. — A un volume déterminé d'une solution limpide on ajoute un volume connu d'une liqueur titrée cette liqueur étant en excès. On obtient, dans ce cas, un précipité. On filtre et l'on titre en retour sur une partie aliquote du filtratum. En ne considérant que les volumes initiaux, le chiffre trouvé dans ce cas est alors trop fort. La formule suivante sert à déterminer le chiffre exact.

Soit, comme dans le premier cas, V' et $\frac{V'}{2}$ les volumes de la solution primitive, V le volume final dans les deux cas, avant la filtration, y et $\frac{y}{2}$ celui des précipités respectifs, $V - y$ et $V - \frac{y}{2}$ celui de la partie liquide. n le poids du réactif (en solution titrée) ajouté dans les deux cas, et p et p' l'excès du même réactif que contient chaque cc. de liquide filtré. Dans les deux déterminations, $p(V - y)$ et $p'(V - \frac{y}{2})$ seront l'excès total de réactif dans chacun des essais ; $n - p(V - y)$ et $n - p'(V - \frac{y}{2})$ exprimeront évidemment le poids du réactif utilisé dans chacune des précipitations. On voit que :

$$n - p(V - y) = 2 \left(n - p'V - \frac{y}{2} \right) \quad [1]$$

D'autre part, $\frac{n - p(V - y)}{V'}$ et $\frac{n - p'(V - \frac{y}{2})}{\frac{V'}{2}}$ expriment le

poids du réactif nécessaire pour la précipitation exacte du composé qui se produit et correspondant à 1 cc. de solution primitive.

Appelons z ce poids, nous aurons :

$$z = \frac{n - p(V - y)}{V'} \text{ et } z = \frac{2(n - p'(V - \frac{y}{2}))}{V'} \quad [2]$$

En combinant l'une ou l'autre de ces deux égalités avec l'égalité [1], nous éliminons y et nous aurons :

$$z = \frac{n}{V'} + \frac{p(Vp' - n)}{V'(p' - p)}$$

Pour connaître x (poids par cc. de solution initiale), on multiplie z par le facteur F , calculé pour chaque cas déterminé, et l'on a :

$$\text{VII.} \quad x = \frac{Fn}{V'} + \frac{F}{V'} \times \frac{p(Vp' - n)}{p' - p} ;$$

$\frac{F_n}{V'}$ et $\frac{F}{V}$, dans chaque cas particulier, seraient constants, toutes choses égales d'ailleurs.

Les sept formules générales qui précèdent permettent de résoudre tous les problèmes se rattachant aux erreurs des analyses par filtration partielle, excepté celles qui résultent de l'absorption que la partie insoluble ou le précipité exercent sur la solution et dont les lois sont encore inconnues. Si cette absorption est notable, il est évident qu'on ne peut procéder par filtration partielle.

Détermination rapide de l'acide sulfureux libre dans les vins,

Par M. E. CHUARD

Professeur à l'Université de Lausanne.

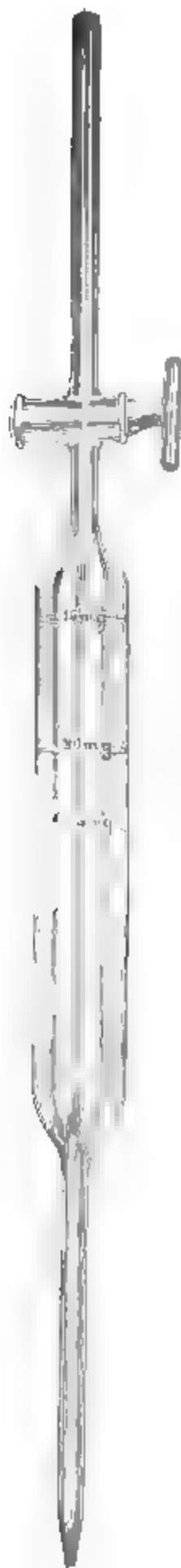
On sait que la quantité d'acide sulfureux existant dans les vins est fixée, en Suisse, aux doses suivantes : 20 milligr. par litre pour l'acide sulfureux libre et 200 milligr. pour l'acide sulfureux total. Il est rare que, pour les vins d'origine suisse, ce dernier chiffre soit atteint, surtout en ce qui concerne les vins jeunes.

Ce sont les vins vieux, soumis à de nombreux soutirages et méchages, qui arrivent à atteindre et même dépasser cette tolérance. En revanche, il peut arriver qu'un vin expédié ou livré à la consommation immédiatement après un soufrage renferme une proportion d'acide sulfureux libre supérieure à la tolérance ; aussi, est-il utile qu'un producteur ou un intermédiaire ait le moyen de se rendre compte lui-même de la proportion d'acide sulfureux et puisse, sans avoir recours au chimiste, savoir si son produit répond ou non aux prescriptions actuellement imposées et, du reste, toutes conventionnelles.

Nous avons donc cherché à rendre utilisable par le producteur, en la simplifiant, la méthode de dosage de l'acide sulfureux libre employée dans les laboratoires. Cette méthode est basée sur la propriété de l'acide sulfureux de s'oxyder en présence de l'iode, en même temps que celui-ci entre en combinaison et perd sa propriété caractéristique de donner avec l'amidon soluble une coloration bleu foncé. De la proportion d'iode employée, on déduit la proportion d'acide sulfureux.

Dans la méthode de laboratoire, on prend une quantité fixe du vin à analyser, et la quantité de liqueur d'iode est alors d'autant plus forte que la proportion d'acide sulfureux contenu dans le vin est plus élevée.

Dans notre procédé, pour éviter l'emploi de la burette volumétrique, nous prenons, au moyen d'une pipette, spéciale (1), portant des graduations marquées 15, 20 et 25 mg. qui correspondent aux volumes de vin qu'il faut employer pour caractériser des quantités de 15, 20 ou 25 milligr. d'acide sulfureux libre par litre.



Le procédé que nous avons étudié avec M. F. Porchet, assistant au laboratoire, nécessite, en plus de la pipette spéciale, les liqueurs suivantes :

Une liqueur d'iode N/50. Le bouchon du flacon qui la renferme est muni d'une pipette de 3 cc. ;

Une solution d'acide sulfurique dilué ;

Une solution d'amidon (empois d'amidon filtré).

Mode opératoire. — On mesure, au moyen de la grande pipette, un volume du vin à essayer, le volume correspondant au trait de jauge portant sur l'instrument la marque 20 mg. On laisse couler le liquide dans un verre, en ayant soin de maintenir l'extrémité de la pipette près du fond de celui-ci.

On ajoute ensuite un peu d'empois d'amidon, puis 10 cc. d'acide sulfurique dilué, mesurés approximativement avec la même pipette qui porte, à cet effet, une graduation à la partie inférieure ; on ajoute enfin, et cela aussi rapidement que possible, exactement 3 cc. de la solution d'iode, et l'on agite avec une baguette de verre.

Si le liquide devient bleu et conserve cette couleur, cela indique que le vin contient moins de 20 milligr. d'acide sulfureux par litre. Si, au contraire, le liquide, après s'être coloré en bleu, redevient rapidement jaune, on a la certitude qu'il contient, au contraire, plus de 20 milligr. d'acide sulfureux par litre.

Dans ce dernier cas, on fera une deuxième détermination en prenant, cette fois, le volume de vin correspondant au trait de jauge 25 mg., et en procédant de nouveau comme il vient d'être indiqué ; si, cette fois encore, l'addition d'iode ne provoque pas

(1) Construite par MM. Auer et C^{ie}, à Zurich.

de coloration bleue persistante, c'est que le vin renferme au delà de 25 milligr. d'acide sulfureux libre.

Lorsque, dans la première opération, la coloration bleue, après addition d'iode, a indiqué une proportion d'acide sulfureux inférieure à la tolérance, on peut, si l'on veut se renseigner plus exactement, faire une seconde opération avec une quantité de vin correspondant à la marque inférieure (15 mg.). Si l'on obtient encore, dans ce cas, la coloration bleue immédiate, la proportion d'acide sulfureux est inférieure à 15 milligr.

Tel est le procédé rapide que nous avons conseillé à quelques-uns de nos grands producteurs et négociants en vins vaudois. Avec un peu d'habitude, il est d'une application facile et surtout extrêmement rapide, et, sans être d'un emploi aussi général que d'autres procédés d'analyse (la détermination de l'alcool par exemple), il peut néanmoins rendre d'assez fréquents services et contribuer entre autres à éviter les désagréments qu'occasionne parfois la constatation d'un soufrage au delà des limites actuellement tolérées.

Sur une falsification du café,

Par M. JABLIN GONNET.

On sait que les cafés perdent, pendant la torréfaction, une partie de leur poids, constituée en grande partie par de l'eau.

Pour compenser cette perte, des négociants peu scrupuleux ajoutent au café torréfié de la mélasse, du sucre, des matières grasses, etc.

J'ai eu l'occasion de constater l'addition au café torréfié d'un mélange de sucre et d'un produit minéral à forte densité.

Ce produit minéral appartient à la famille minéralogique des sesquioxydes de fer (hématites), dont la couleur varie du rouge cuivre, rouge brun, au rouge violet.

La densité de ces sesquioxydes Fe_2O_3 est de 5,3 à 5,7 ; ils sont difficilement fusibles et deviennent magnétiques au feu de réduction, solubles dans l'acide chlorhydrique bouillant.

La dureté est de 5,5 à 6,5 ; ils cristallisent en rhomboèdres de $86^\circ 10$, sans modification au feu.

Voici comment on constate cette adultération, si, dans le dosage des cendres, on obtient un résultat trop élevé :

Il suffit de prendre 200 gr. de café *en grains* et de le faire bouillir dans un récipient en porcelaine. L'eau désagrège l'oxyde de fer, et celui-ci se précipite au fond du récipient. Après repos

d'une 1/2 heure, on enlève le café; on lave; on décante. Il ne reste plus qu'à calciner. et l'on retrouve l'oxyde de fer, qu'on dose s'il y a lieu.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage des corps halogènes dans les composés organiques. — MM. H. BAUBIGNY et G. CHAVANNES. — (*Comptes rendus*, mai 1903, p. 1197) — Les auteurs, ayant observé les inconvénients des méthodes habituelles employées pour l'oxydation des matières organiques, proposent la méthode suivante, qui permet d'effectuer la séparation des divers halogènes. Ils prennent le cas le plus simple : celui des composés iodés. Dans une fiole conique de 150 à 200 cc., on prend 40 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,84$), avec un léger excès d'azotate d'argent (1 gr. à 1 gr. 5); on chauffe, afin de dissoudre, et l'on ajoute 4 à 8 gr. de bichromate de potasse pulvérisé; après refroidissement, on fait glisser dans le mélange la nacelle de verre contenant la matière qu'on introduit dans le liquide par agitation. L'action peut commencer à froid, mais, le plus souvent, il faut chauffer, surtout à la fin, l'action de la chaleur étant indispensable pour la destruction complète de la matière. Dans aucun cas, il n'est nécessaire de dépasser la température de 150 à 170 degrés.

Il faut éviter de dépasser 180 degrés, à cause de la destruction de l'acide chromique par SO^4H^2 , destruction indiquée par le dégagement d'oxygène.

La masse étant refroidie, on ajoute 140 à 150 cc. d'eau, et, à l'aide d'une solution concentrée d'acide sulfureux, on réduit les acides chromique et iodique; ce dernier donne, dans ces conditions, de l'iodure d'argent complètement insoluble.

Si l'on a employé un excès de bichromate, il peut se former des cristaux de chromate d'argent, entraînant de l'iodate, qu'on redissout par addition de nitrate d'ammoniaque; on procède ensuite à la réduction. Si l'on a employé une trop grande quantité d'acide sulfureux, l'iodure obtenu est gris, par suite de la présence d'une petite quantité d'argent métallique provenant de la réduction du sulfate d'argent; on dissout cet argent précipité en traitant l'iodure, à chaud, par AzO^3H au 1/3, soit dans le vase où il a été précipité, soit sur le filtre; il suffit alors de laver l'iodure, de le sécher et de le peser. L'auteur a obtenu de bons résultats en opérant sur des corps très dissemblables.

L. L.

Nature des sulfures contenus dans l'eau de la source Bayen à Bagnères de Luchon. — M. GARRIGOU (*Comptes rendus*, avril 1903, p. 968). — L'auteur a recueilli de l'eau de cette source dans un ballon, dans lequel il avait eu soin de faire le vide à peu près parfait ; il l'a fait bouillir et a recueilli les gaz dans des barboteurs remplis de nitrate de cadmium ; la formation de sulfure de cadmium s'arrête alors assez rapidement. A ce moment, l'auteur ajoute à l'eau du ballon un peu de sulfate d'alumine ; il se produit alors une vive effervescence, et, immédiatement, un nouveau précipité de sulfure de cadmium. L'auteur conclut de ces essais : 1° que le premier précipité de sulfure s'est formé par l'action de l'hydrogène sulfuré existant dans l'eau à l'état libre ou à l'état de sulfhydrate ; 2° après l'expulsion de cet acide, il ne s'en dégage que des traces, résultant de la décomposition du monosulfure ; 3° ce monosulfure a été décomposé par le sulfate d'alumine et a donné de l'acide sulfhydrique, qui a produit un nouveau précipité.

Donc, l'eau Bayen renferme du sulfhydrate de sulfure, avant son contact avec l'air. La même conclusion ne s'applique pas nécessairement aux autres eaux sulfureuses.

L. L.

Dosage de l'acide phosphorique dans les vins et dans les bières. — M. CH. ARRAGON (*Revue générale de chimie*, 1903, p. 10). — L'auteur effectue ce dosage volumétriquement au moyen d'une solution molybdique, mais, en raison de la très faible quantité d'acide phosphorique contenu dans les vins, il ajoute à ceux-ci une quantité connue de solution titrée d'acide phosphorique.

Il emploie les solutions suivantes :

1. Solution de gélatine. — On laisse en contact pendant vingt-quatre heures 200 gr. de gélatine blonde du commerce avec 1 litre 1/2 à 2 litres d'eau acidulée avec AzO^3H (10 cc. d'acide concentré suffisent) ; on décante et on lave jusqu'à disparition de la réaction acide ; on ajoute alors à la gélatine ainsi préparée 2 litres d'eau ; on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète ; on laisse refroidir ; on ajoute 50 cc. d'ammoniaque (à 8-10 p. 100) ; 50 cc. de mixture magnésienne, et, après avoir fortement agité, on laisse reposer le tout pendant une huitaine de jours. Les phosphates que la gélatine peut encore contenir sont ainsi précipités ; on décante soigneusement, et l'on neutralise par AzO^3H . Cette solution est conservée dans un flacon ordinaire.

2. Solution molybdique. — Mélanger 150 gr. de molybdate d'ammoniaque, 300 gr. de nitrate d'ammoniaque, 1.600 cc.

d'eau et 400 cc. de la solution de gélatine; chauffer au bain-marie jusqu'à dissolution; laisser refroidir et ajouter environ 10 cc. d'ammoniaque (8-10 p. 100).

3. Solution de nitrate et sulfate d'ammoniaque contenant 400 gr. de nitrate d'ammoniaque et 100 gr. de sulfate d'ammoniaque par litre.

4. Solution de phosphate double de sodium et d'ammoniaque équivalente à 2 gr. de Ph^2O^5 par litre.

Titration de la solution molybdique. — Dans un gobelet de verre d'une contenance approximative d'un quart de litre, on verse 25 cc. de la solution de nitrate et de sulfate d'ammoniaque, 15 cc. d' AzO^3H concentré ($D = 1,3$), 40 à 50 cc. d'eau et, à l'aide d'une pipette, 25 cc. de la solution de phosphate de sodium et d'ammoniaque (ce qui correspond à 0 gr. 05 de Ph^2O^5); on porte à l'ébullition; on verse encore 15 cc. de la solution de gélatine, et l'on titre au moyen de la solution molybdique, qu'on fait couler dans le liquide bouillant. Tant qu'il reste de l'acide phosphorique en solution, il se forme, à la *surface du liquide*, un volumineux précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque et de gélatine. Lorsque la formation de ce précipité n'est plus nettement caractérisée, le point final est près d'être atteint; on porte de nouveau le liquide à l'ébullition; on attend pendant quelques secondes jusqu'à clarification complète, et l'on fait tomber goutte à goutte la solution molybdique; la présence d'un dixième de milligramme d'acide phosphorique provoque encore la formation d'un précipité qui produit, dans le *milieu du liquide*, comme un léger nuage; on agite; on laisse déposer, et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

On calcule le titre de la solution molybdique en divisant 50 (qui expriment en milligr. la quantité d'acide phosphorique contenue dans 25 cc. de la solution de phosphate) par le nombre de cc. de la solution molybdique employés. 1 cc. de cette solution ne doit pas comprendre plus de 2 milligrammes d'acide phosphorique.

Dosage de l'acide phosphorique dans les vins. — On dissout les cendres de 50 cc. de vin dans 15 cc. d' AzO^3H concentré ($D = 1,3$); on fait passer cette solution dans un gobelet de verre d'une contenance d'un quart de litre; on lave la capsule ayant contenu les cendres à l'aide de 40 à 50 cc. d'eau, qu'on fait passer dans le gobelet; on ajoute 25 cc. de la solution de nitrate et de sulfate d'ammoniaque, et, à l'aide d'une pipette, 25 cc. de la solution de phosphate; on porte à l'ébullition; on ajoute la gélatine, et l'on titre dans les mêmes conditions que ci-dessus.

On soustrait du volume de la liqueur molybdique employée le nombre de cc. exigés par les 25 cc. de solution de phosphate; cette différence représente le volume de solution de molybdate

nécessaire pour effectuer la précipitation de l'acide phosphorique contenu dans le vin.

L'auteur a fait des essais de dosage comparatifs en utilisant cette méthode et en l'appliquant soit au vin privé de son alcool par distillation (1), soit aux cendres du vin. Il a constaté, comme le montre le tableau suivant, que les résultats de ces deux dosages concordent d'une manière suffisante tant que la proportion d'extrait ne dépasse pas 2 p. 100. Au-dessus de cette teneur, l'écart devient sensible, et il est très notable pour les vins riches en sucre, tels que le vin de Malaga.

Pour effectuer le dosage de l'acide phosphorique dans les bières, il est inutile d'ajouter de la solution de phosphate en raison de la teneur élevée des bières en acide phosphorique.

	Extrait	Acide phosphorique pour 100		
		Dosage volumétrique		Dosage pondéral
		pour 100	sur le vin privé d'alcool	
Vin blanc.....	1,36	0,0198	0,0196	0,0196
»	1,80	0,0085	0,0085	0,0084
»	1,90	0,0200	0,0201	0,0203
»	2,23	0,0149	0,0147	0,0148
Vin rouge.....	1,80	0,0280	0,0280	0,0300
»	2,20	0,0158	0,0156	0,0156
»	2,20	0,0271	0,0260	0,0267
»	3,10	0,0277	0,0266	0,0267
Malaga	15,80	0,0843	0,0592	0,0582
Bière	—	—	0,0889	0,0890
»	—	—	0,0813	0,0830

Réaction d'identité du pyramidon. — M. G. RODIL-LON (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 février 1903). — La diméthyl-amido-diméthyl-oxyquinizine, désignée dans le commerce sous le nom de pyramidon, présente, en solution aqueuse, la propriété de bleuir par l'addition d'un soluté de gomme arabique.

L'étude de cette réaction a montré qu'elle ne s'effectue bien qu'au contact de l'air et que, d'autre part, elle n'a pas lieu si la solution de gomme a été portée à une température supérieure à 85 degrés. M. Denigès en a logiquement conclu à la présence d'une oxydase.

De ces remarques, il ressort que le pyramidon, par une oxydation passagère, donne naissance à un corps qui se dissout dans l'eau en lui communiquant une coloration bleue.

(1) Il faut chasser l'alcool à cause de l'action qu'exerce sur lui AzO^3H , et qui empêche le titrage.

On pourra donc identifier le pyramidon en traitant sa solution aqueuse par un oxydant incolore, tel que l'eau oxygénée, les hypochlorites alcalins ou par le bioxyde de manganèse, l'oxyde puce de plomb, etc., en prenant soin, toutefois, de ménager l'action de cet oxydant, car le composé bleu ainsi formé est détruit si l'on pousse trop loin l'oxydation.

On prend 0 gr. 10 de pyramidon, qu'on dissout dans 5 cc. d'eau ; on ajoute une goutte de solution d'un hypochlorite (extrait de Javel ou liqueur de Labarraque) et l'on voit se former rapidement une belle coloration bleue. Un excès d'hypochlorite est nuisible ; aussi peut-on le remplacer par quelques gouttes d'eau oxygénée. Il est alors nécessaire de chauffer à 60-70 degrés. On pourrait appliquer cette réaction au dosage du pyramidon par colorimétrie.

Le perchlorure de fer donne, avec la solution de pyramidon, une coloration violette très intense, analogue à celle des phénols.

Analyse rapide du lait au domicile des nourrissons ; résultats pratiques. — M. LEDÉ (*La Presse médicale*) — En pratique, le lait doit être au moins bouilli, sinon stérilisé scientifiquement. Par l'ébullition, le lait perd une partie de son oxygène, qu'il récupère si on l'additionne de quelques gouttes d'eau oxygénée. Au contraire, le lait cru, n'ayant pas perdu d'oxygène par le fait de l'ébullition, contiendra un excès d'oxygène, si l'on y verse de l'eau oxygénée.

Il suffit donc d'ajouter au lait suspect quelques gouttes d'eau oxygénée, puis d'y verser quelques cc. de la solution suivante :

Iodure de potassium.....	2 gr.
Amidon.....	2 —
Eau distillée.....	100 cc.

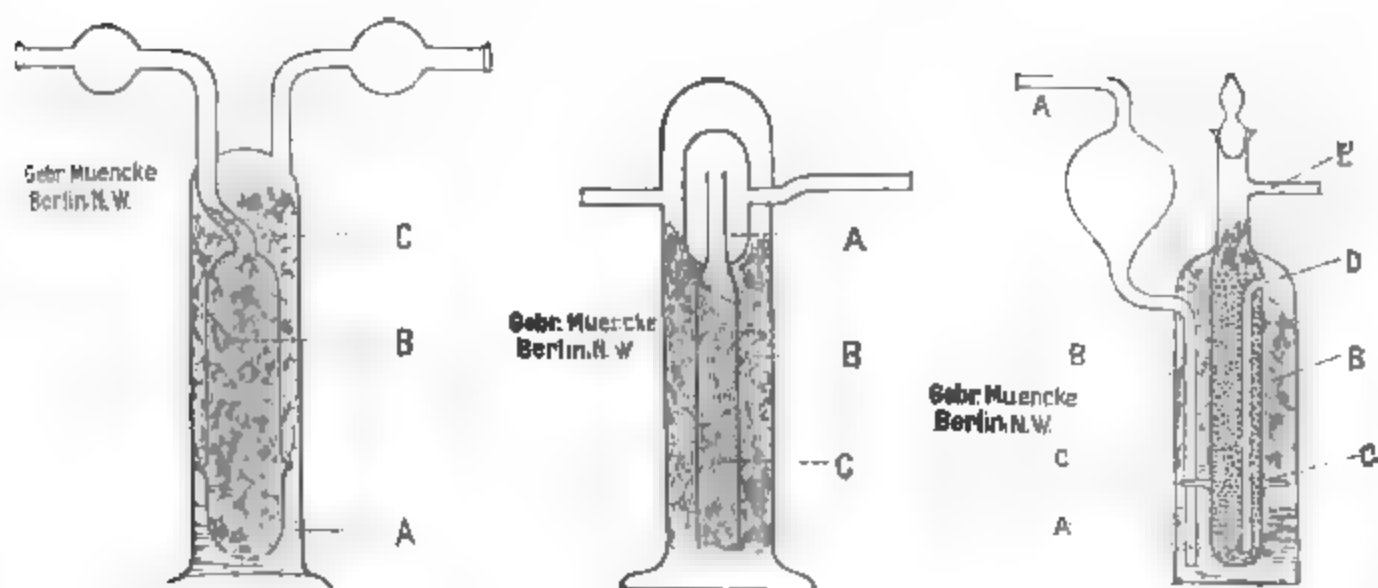
Si le lait n'a pas été bouilli, l'oxygène libre produira une coloration bleue d'autant plus intense que la quantité de lait cru sera plus considérable.

Si le lait a été bouilli, il ne contiendra pas d'oxygène libre, et la réaction n'aura pas lieu.

Grâce à ce procédé, la surveillance du lait des biberons est facile, et la statistique particulière de la circonscription de M. Lédé ne comporte que 3,63 de mortalité pour 100 enfants soumis à l'inspection.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Flacons laveurs pour les gaz et tubes absorbants pour les analyses élémentaires. — M. J. WETZEL (*Berichte d. deutschen chem. Gesell.*, 1903, 24, I, p. 164). — L'auteur emploie les appareils figurés ci-dessous (1), qui ont pour but de



multiplier la surface de contact entre les gaz et les réactifs liquides sur lesquels on veut les faire agir. Ce sont des flacons en verre soufflé, bourrés de coton de verre imbibé du réactif.

Appareil pour le dosage gazométrique du métal dans les poussières de zinc et autres dosages analogues. — M. L. DE KONINCK (*Bull. de l'Assoc. belge des chimistes*, 1903, p. 112). — L'auteur emploie, pour effectuer ce dosage, l'appareil représenté p. 267, qui est formé de quatre parties, A, B, C, D; la première, A, est celle dans laquelle s'effectue la réaction; elle est représentée à une plus grande échelle (fig. 2); B est la burette à gaz, et C le tube ou plutôt l'ampoule d'équilibre ou de niveau. A et B sont réunis par le tube mince, en spirale, D; B et C le sont au moyen d'un tube de caoutchouc, résistant, de 60 centimètres de longueur environ. Le joint entre A et D est légèrement conique, soigneusement rodé sur une longueur de 12 à 15 millim. et maintenu par deux petits ressorts à boudin en laiton ou par des anneaux de caoutchouc; il en est de même du joint entre B et D.

Le tube en spirale D a pour but de donner quelque élasticité à l'ensemble de l'appareil; en outre, il peut servir de réfrigérant

(1) Ces appareils sont construits par MM. Muencke frères, à Berlin.

pour le gaz, dans le cas où il serait nécessaire de chauffer le petit matras *A* pour produire la réaction ; il suffirait, à cet effet, de faire plonger le tube dans un vase plein d'eau froide.

La burette à gaz est à renflement supérieur ; elle porte en haut un tube capillaire en *T*, dont les branches horizontales sont munies chacune d'un robinet ; l'une d'elles porte le joint rodé qui l'unit au tube en spirale ; l'autre est libre et permet d'établir une communication directe avec l'atmosphère. Elle permettrait éventuellement aussi, dans le cas de bris d'une des pièces *A* ou *D* par exemple, d'employer la burette avec un autre appareil, au moyen d'un joint de caoutchouc, ou encore d'adapter un comparateur de Pettersson ou simplement un manomètre. Cette branche n'est pas indispensable, non plus que le second robinet. Leur suppression diminuerait le coût de l'appareil.

La partie renflée de la burette a, depuis le zéro marqué sur le tube capillaire jusqu'au premier trait de la graduation, une capacité de 125 cc. ; la partie graduée comprend 75 cc., divisés en $\frac{1}{5}$; elle a une longueur d'environ 500 millim., de manière que chaque division ultime a approximativement 1 mm, 3. La burette ne permet donc de mesurer que des volumes compris entre 125 et 200 cc. ; la prise d'essai à traiter doit être déterminée en conséquence, au besoin d'après le résultat d'un essai préliminaire, exécuté rapidement à l'aide d'une burette à gaz simple.

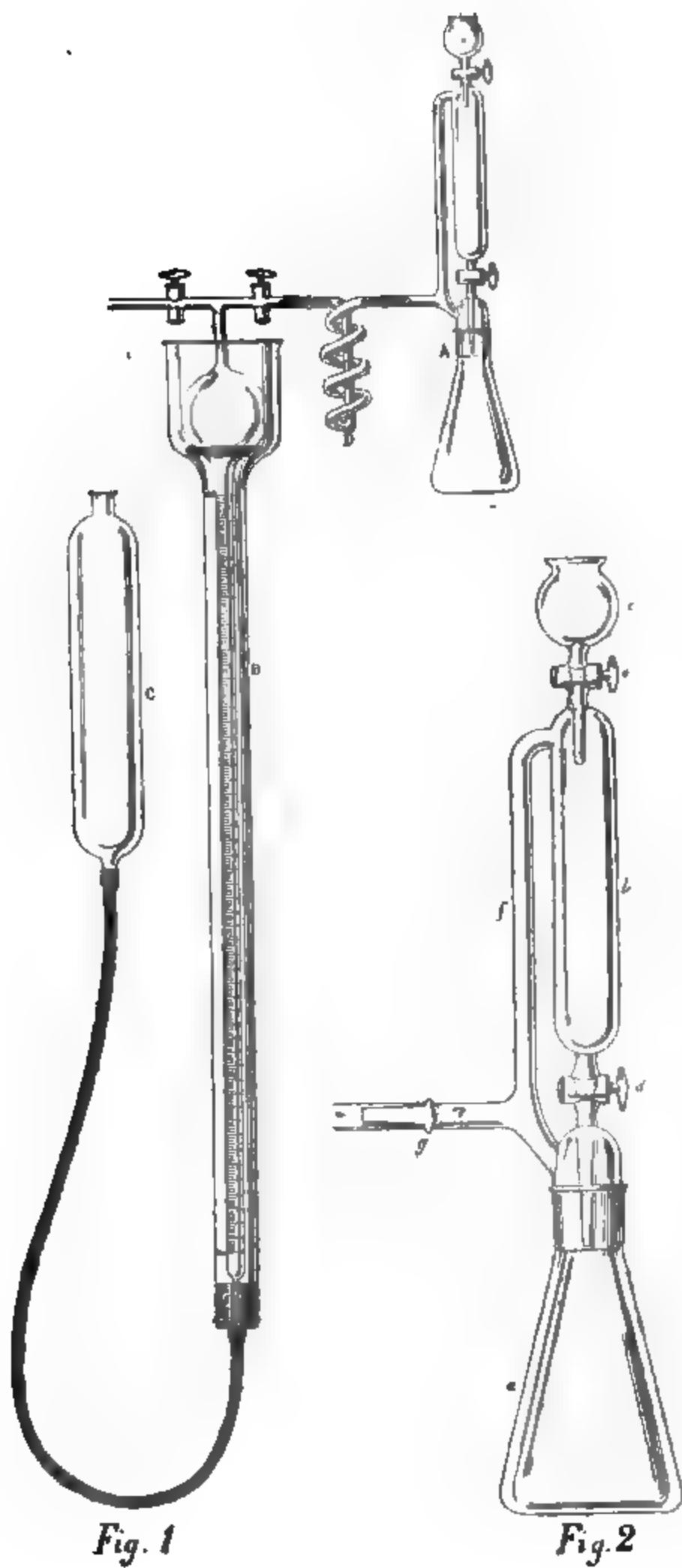
La burette est entourée d'une enveloppe d'eau, afin de maintenir la température constante pendant la durée des essais.

La burette est maintenue en place, en haut, par une pièce en laiton formée d'un anneau sur lequel repose sa partie sphérique, et de trois branches qui pénètrent dans le tube externe, dans le bas duquel elle est fixée par un bouchon de caoutchouc.

Pour effectuer un dosage, on introduit la matière à analyser (la poussière de zinc, par exemple) dans le petit matras *a* (fig. 2) avec de l'eau et quelque autre réactif s'il y a lieu (1). La pièce *b-f* étant ensuite adaptée au col et le robinet *d* fermé, on verse en *b*, par l'entonnoir *c*, le réactif nécessaire (HCl dans le cas du zinc) ; pour que le liquide puisse s'écouler de l'entonnoir, il est nécessaire que *b* communique avec l'atmosphère ; si l'appareil est entièrement monté, cette communication s'établit en ouvrant les deux robinets des branches de la burette. Cela fait, on ferme le robinet *e*.

Cette partie de l'appareil étant en état et réunie par *D* à la burette, il faut, si ce n'est fait d'avance, remplir celle-ci d'eau jusqu'au zéro, c'est-à-dire jusqu'au repère tracé au milieu du tube capillaire qui la surmonte. A cet effet, la communication avec

(1) Pour le dosage du zinc métallique, on doit ajouter à l'eau un volume mesuré d'une solution titrée de chloroplatinate sodique.



l'atmosphère étant établie par la branche libre du tube en T , ou encore par le tube en spirale D , le tube f et le robinet e , on élève l'ampoule C , dans laquelle on aura versé environ 250 cc. d'eau, jusqu'au-dessus du tube horizontal portant les robinets et on la fixe dans cette position. Pendant que la burette se remplit, on tient entre les doigts l'extrémité inférieure du tuyau de caoutchouc; en le serrant plus ou moins, on règle la montée de l'eau, et il est aisé de l'arrêter exactement au repère; on ferme alors la communication avec l'atmosphère; on abaisse l'ampoule, et l'on peut alors abandonner le tuyau de caoutchouc. Si l'on cessait de le tenir serré avant d'abaisser l'ampoule, l'eau pénétrerait dans le tube spirale, ce qui gênerait dans la suite.

On s'assure de l'étanchéité de l'appareil en y produisant une dépression notable et en constatant que le niveau de l'eau dans la burette reste constant, dans ces conditions, pendant quelques minutes.

Il reste à laisser couler le réactif, à mesure du besoin, de b en a , au moyen du robinet d . Grâce à la disposition de l'appareil, le gaz déplacé de a par le liquide vient prendre la place de celui-ci en b , en passant par le tube f . On n'a donc pas à tenir compte du volume de réactif employé, comme on devrait le faire si on l'introduisait au moyen d'un simple entonnoir à robinet.

Pendant que la réaction s'effectue, on a soin de maintenir dans l'appareil une dépression, plutôt qu'une surpression, en abaissant à mesure l'ampoule d'équilibre.

Lorsque la réaction est terminée, on amène le gaz à la pression atmosphérique, et l'on en lit le volume.

Si la réaction est de nature à produire une élévation de température appréciable ou si elle exige l'application de la chaleur, on peut y obvier en plongeant le petit matras dans un gobelet plein d'eau, soit, dans le premier cas, pendant l'opération même, soit, dans le second, à la fin de la réaction seulement.

Recherche et dosage du plomb, du cuivre et du fer dans l'eau. — M. G. FRERICHS (*Apotheker Zeit.*, 1902, p. 884). — L'auteur a constaté que, si l'on fait passer sur du coton de l'eau contenant en solution des sels de plomb, de cuivre ou de fer, ces métaux sont fixés par le coton; l'eau qui traverse le coton est complètement privée des métaux qu'elle contenait. La seule précaution à prendre consiste à obtenir une filtration lente sur une couche de coton assez épaisse.

Pour rechercher qualitativement le métal fixé sur le coton, on prend ce dernier, qu'on traite par un acide approprié; on évapore à siccité la liqueur acide; on reprend par l'eau bouillante ou par l'eau acidulée, et, sur la liqueur suffisamment concentrée, on caractérise le métal par les réactifs ordinaires.

Si l'on veut opérer quantitativement, il faut faire passer successivement l'eau essayée dans cinq allonges en verre, placées les unes au-dessus des autres; les deux premières sont garnies de 5 gr. de coton, et les dernières de 2 gr.; la filtration de 16 litres d'eau doit durer environ deux heures; après filtration, le coton des cinq allonges est épuisé par HCl, puis par l'eau bouillante; on dose le plomb dans la solution à l'état de sulfate; le cuivre et le fer, s'ils sont en faible proportion, sont dosés colorimétriquement.

On doit se servir de coton ne noircissant pas au contact de l'hydrogène sulfuré.

D'après l'auteur, on peut, par ce procédé, déceler le plomb dans une eau qui n'en contient que 1/10 de milligr. par litre.

Cette propriété fixatrice du coton à l'égard de certains métaux pourrait être utilisée pour purifier les eaux amenées dans des conduites de plomb, pour purifier les eaux qui ont été distillées dans des appareils en cuivre mal étamés et pour enlever le fer entraîné par les machines hydrauliques élévatoires.

Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau. — M. A. GRÉGOIRE (*Bull. de l'Assoc. belge des chimistes*, 1903, p. 120). — Pour le prélèvement des échantillons, l'auteur emploie des fioles en verre d'Iéna de 200 cc. environ. Une caisse à douze compartiments sert à transporter les fioles dans une position verticale. Pour le prélèvement, la fiole (fig. 1) est fermée par un bouchon à deux trous, dont l'un reçoit un tube en verre allant jusqu'au fond du flacon et débouchant à la surface du bouchon, et l'autre ne dépassant à l'intérieur le bouchon que de 2 ou 3 centimètres et se prolongeant à l'extérieur sur 30 ou 40 centimètres. La fiole est fixée sur une canne et plongée dans l'eau; elle se remplit jusqu'à l'orifice du tube de l'échappement de l'air; on retire la fiole; on la remplit avec du pétrole et on la bouche; si l'on veut éviter tout contact de l'eau avec l'air, on remplit la fiole de pétrole; on la ferme comme ci-dessus et on la plonge dans l'eau; celle-ci déplace l'hydrocarbure et il reste sur l'eau une couche de pétrole qui empêche l'accès de l'air.

Il est bon d'alcaliniser immédiatement et légèrement l'eau avec quelques gouttes de lessive de potasse diluée.

L'appareil dont se sert M. Grégoire, pour effectuer le dosage, comporte un appareil de dégagement et un appareil d'absorption.

L'appareil de dégagement (fig. 2) est formé d'un réfrigérant Liebig. Le tube qui sert de dégagement est taillé en biseau à la partie inférieure et, à la partie supérieure, il porte un renflement et est terminé en pointe étirée. Cette dernière s'engage dans un bouchon qui ferme une petite cuve. Le tube à dégagement porte,



Fig. 1.

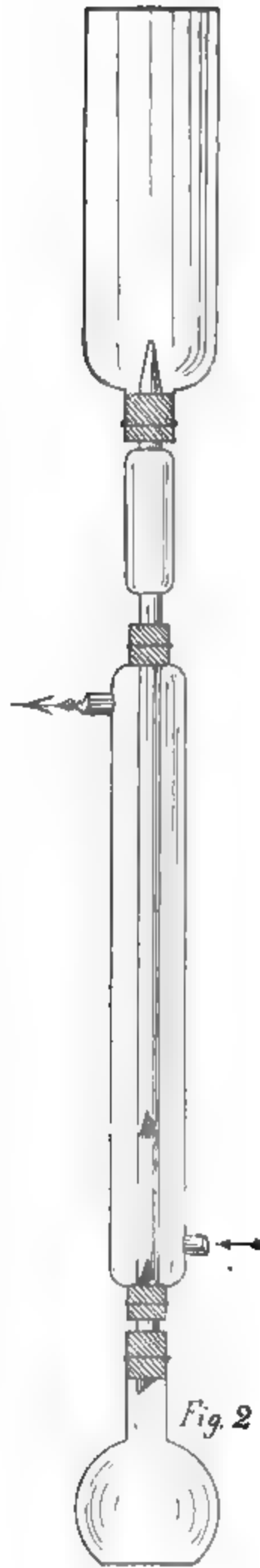


Fig. 2

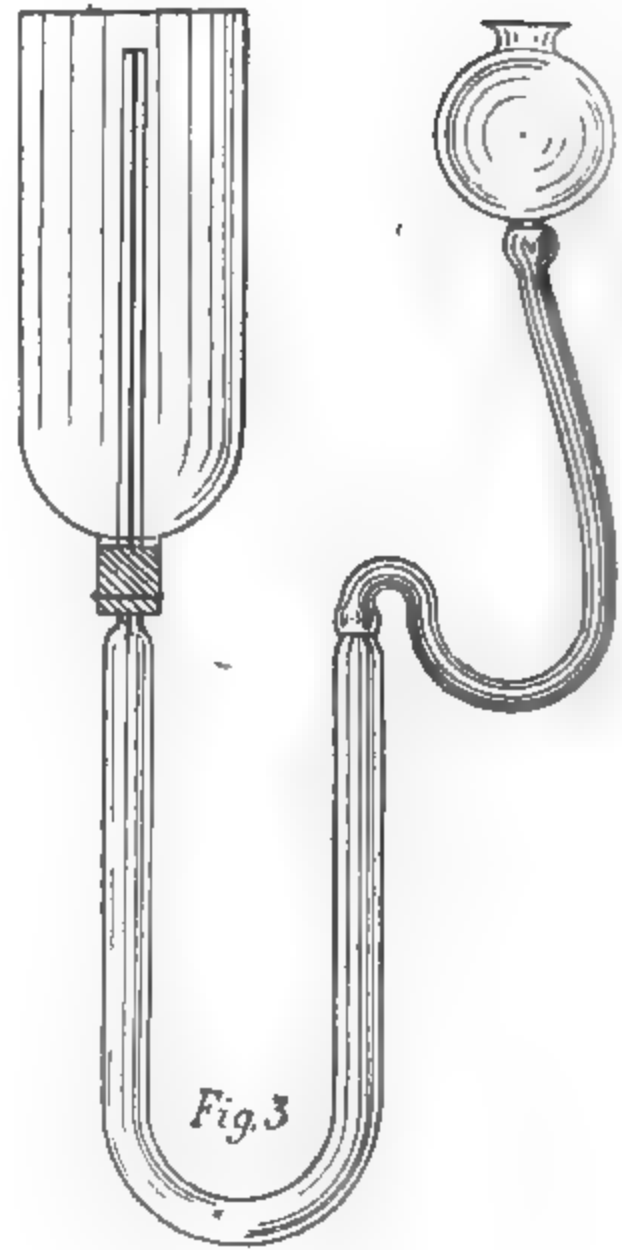


Fig. 3

de distance en distance, des petits cônes en toile métallique, dont la pointe est formée par les extrémités libres des fils de la toile. L'extrémité inférieure du tube porte un bouchon en caoutchouc souple et très peu conique, dont la face inférieure est au niveau du biseau. La cuve est remplie de pétrole jusqu'à une certaine hauteur. Un bout de tuyau en caoutchouc épais, monté sur une baguette de verre, se fixe sur le bout étiré du tube à dégagement et sert de soupape. On évite ainsi que la cuve se vide.

L'appareil d'absorption (fig. 3) est constitué par une petite cuve semblable à celle de l'appareil précédent. Dans le bouchon qui en ferme le fond passe un tube capillaire soudé à un tube en U. L'autre extrémité de ce tube est étirée et reçoit un tuyau en caoutchouc, dont l'autre bout est fixé à une boule servant de vase communiquant. Dans le tube en U on place une solution alcaline d'acide pyrogallique ; dans la cuve et la boule on introduit du pétrole ordinaire. Un thermomètre indique la température dans la cuve.

On note, d'abord, le niveau de l'eau dans les fioles par un trait au crayon gras. Après dégagement de l'air, les fioles sont jaugées. On alcalinise l'eau, si ce n'est déjà fait.

L'une de ces fioles est assujettie au bouchon de l'appareil à dégagement, et l'on enfonce ce dernier de manière que tout le pétrole soit expulsé de la fiole et remonte dans le tube de dégagement. Cela est facile, si l'on a un bouchon peu conique. De cette façon, ce dernier n'est pas attaqué par le pétrole, qui reste limpide, même après plusieurs opérations.

Cela fait, on remplit complètement de pétrole le tube de dégagement. Dans ce but, on enlève la soupape qui le ferme à sa partie supérieure, et, au moyen d'un tube capillaire introduit dans l'ouverture, on favorise la sortie de l'air.

Lorsque l'opération est terminée, on place au-dessus du tube à dégagement une éprouvette graduée de 10 cc., remplie de pétrole.

On chauffe ensuite la fiole, et l'on règle la température de manière que l'eau ne dépasse pas la boule. On a besoin de faire passer un courant d'eau froide dans le réfrigérant.

L'air privé d'acide carbonique par la potasse ajoutée à l'eau se dégage, s'élève dans le pétrole et vient s'accumuler dans l'éprouvette.

Lorsque le dégagement est terminé, après un quart d'heure d'ébullition environ, on porte l'éprouvette dans la cuve du second appareil. Lorsque elle a pris la température de la cuve, on fait la lecture, puis on la met à cheval sur le tube capillaire du même appareil. En manœuvrant la boule de niveau d'une façon convenable, on expulse du tube en U le pétrole qui a pu y pénétrer ; on aspire ensuite le gaz dans ce dernier ; on le refoule dans

l'éprouvette ; on répète cinq ou six fois cette opération, puis on fait de nouveau la lecture du volume.

La différence entre les deux chiffres obtenus donne l'oxygène. Il y a lieu, bien entendu, de faire les corrections relatives à la pression atmosphérique, à la température et aux tensions des vapeurs de pétrole. Pour obtenir des résultats d'une exactitude absolue, on remplace le pétrole ordinaire par une huile plus dense.

L'opération ne demande que très peu de temps, et, si l'on a soin de faire marcher l'appareil à dégagement pendant qu'on absorbe l'oxygène et qu'on fait les lectures, on peut aisément exécuter une vingtaine de dosages par jour. Comme l'acide pyrogallique est bien protégé par le pétrole contre l'air extérieur, il peut servir à un grand nombre de dosages.

Essence de café. — M. ERDMANN (*Pharm. Zeit.*, 1902, p. 459). — L'auteur a distillé 150 kilogr. de café Santos torréfié, qu'il avait mélangé avec de l'eau ; il a recueilli un distillatum qu'il a traité par l'éther ; ce liquide a dissous 85 gr. d'une essence azotée, possédant le parfum du café. La densité de cette essence = 0,844 ; elle distille entre 150 et 190 degrés ; elle a une réaction acide.

M. Erdmann a ajouté à cette essence, dissoute dans l'éther, une solution aqueuse de soude caustique étendue ; après repos, il a séparé la partie aqueuse, qu'il a traitée par l'éther, et il a extrait ainsi de l'acide valérianique, en quantité correspondant à 39 à 42 p. 100 de l'essence.

Il a soumis à la distillation fractionnée la portion non acide de l'essence, et il a obtenu de l'alcool furfurique (30 p. 100 environ du poids de l'essence).

Le résidu se compose de corps azotés ayant l'odeur du café ; il renferme également des phénols.

Réactif du lait cru. — M. J. E. SAUL (*Pharmaceutical Journ.*, 1903, p. 619). — En traitant 10 cc. de lait cru par 1 cc. de solution à 1 p. 100 de sulfate d'orthométhylaminophénol ($\text{OH.C}^6\text{H}^4\text{AzH.CH}^3\text{H}^2\text{SO}^4$) et une goutte d'eau oxygénée, on obtient une très belle coloration rouge foncé. L'addition à du lait bouilli de 1 p. 100 de lait cru peut être décelée par cette réaction. Il faut éviter un excès d'eau oxygénée, qui diminue ou détruit la coloration. Les acides dilués n'ont pas d'influence sur la réaction ; les alcalis l'entravent. L'acide borique, le borax, la formaldéhyde le carbonate ou le bicarbonate de soude n'empêchent pas la coloration. Cette réaction colorée paraît due à une oxydase, que détruit une température de 75 degrés. .

L'isomère para du réactif donne une coloration café au lait ; cet isomère est le produit employé en photographie sous le nom de *métol*.

A. D.

Moyen de reconnaître l'addition d'eau et de lait de chèvre au lait de vache. — M. SCALA ALBERTO (*Annali d'igiene sperimentale*, 1902, p. 145.). — Il paraît qu'à Rome, on fraude le lait de vache en l'additionnant d'un mélange d'eau et de lait de chèvre, et l'on obtient, par ce procédé, un liquide qui a la densité du lait de vache pur. Pour dévoiler cette fraude, M. Scala Alberto utilise la propriété que possède une diastase contenue dans le pancréas de veau de dissoudre la caséine du lait de vache, alors qu'elle ne dissout pas la caséine du lait de chèvre.

D'après l'auteur, chaque espèce animale sécréterait ainsi, dans le pancréas de ses individus, une caséase spéciale, ne dissolvant que la caséine du lait des animaux appartenant à cette même espèce.

Pour opérer la recherche, on procède de la manière suivante : on prend une certaine quantité du lait de vache ou prétendu lait de vache à essayer ; on coagule la caséine au moyen de l'acide acétique ; on prend un fragment du caillot, qu'on place dans un tube à essai ; on ajoute 10 cc. d'eau, 5 gouttes d'une solution de carbonate de soude et 1 à 2 centigr. de diastase pancréatique ; on agite et l'on met le tube à l'étuve à 37 degrés ; au bout de deux heures, le coagulum est entièrement dissous, si le lait de vache est pur ; une partie du coagulum reste indissous, si le lait était additionné de lait de chèvre.

Solution citro-ammoniacale pour le dosage de l'acide phosphorique. — M. A. VERWEIJ (*Zeits f. analytische Chemie*, 1903, p. 167) — L'auteur a remarqué que la méthode au citrate, pour le dosage de l'acide phosphorique dans les engrais, peut donner des résultats trop élevés lorsqu'on emploie une solution citro-ammoniacale préparée depuis plusieurs mois. Ce fait serait dû à une séparation de silice provenant de l'attaque du verre des flacons dans lesquels on a conservé le réactif.

E. S.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie industrielle, à l'usage des chimistes, des ingénieurs, des métallurgistes, des industriels, des fabricants de produits chimiques, des agriculteurs, des Ecoles d'arts et manufactures et d'arts et métiers, etc., par R. WAGNER et F. FISCHER. *Quatrième édition française entièrement refondue*, rédigée d'après la quinzième édition allemande, par le Dr L. GAUTIER, 2 vol. gr. in-8° d'ensemble 1.830 pages, illustrés de 1.033 fig. dans le texte (Masson et Cie, éditeurs). Prix : 35 fr. (Le tome II est remis *gratuitement* aux souscripteurs de l'ouvrage en échange d'un bon contenu dans le tome I. Les volumes ne se vendent pas séparément). — Le second et dernier volume du *Traité de chimie industrielle* de

Wagner, Fischer et Gautier, qui vient de paraître, trouvera certainement auprès des chimistes le meilleur accueil. Cet ouvrage est, en effet, devenu classique ; c'est un de ceux dans lesquels on peut trouver, présenté aussi complètement que possible, l'ensemble des procédés employés en chimie industrielle.

Voici quelles sont les matières traitées dans le second volume :

Verre, poteries, mortiers et ciments, produits organiques, matières colorantes, textiles, teinture et impression des tissus, papier, amidons et sucres, vin, bière, alcool, tannage des peaux, acide stéarique, glycérine, savons, industries diverses.

En parcourant ce nouveau volume et en le comparant à l'édition précédente, on peut se rendre compte des progrès qui ont été faits dans les industries chimiques. La 4^e édition française est absolument au niveau de la science actuelle. Pour qu'il en soit ainsi du tome I^{er}, paru il y a déjà quelque temps, l'auteur a eu l'heureuse idée de placer, à la fin du tome II, un supplément renfermant les faits les plus intéressants parvenus à sa connaissance depuis l'époque de l'apparition du premier volume. L'ouvrage tout entier se trouve donc ainsi à la hauteur des progrès réalisés jusqu'à ce jour dans le domaine de la technologie chimique.

Les industries chimiques et pharmaceutiques, par A. HALLER, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences de Paris. 2 vol. grand in-8^o, formant 850 pages, avec 108 fig. (Gauthier-Villars, éditeurs, 55, quai des Grands-Augustins, Paris). Prix des 2 volumes : 20 fr. — Haller, qui était rapporteur du jury de la classe 87 (arts chimiques et pharmacie) à l'Exposition de 1900, publie aujourd'hui ce rapport, qui forme les deux volumes dont nous signalons la publication.

Nous devons savoir gré au savant professeur, non seulement d'avoir donné à ce travail une telle ampleur et d'y avoir consigné de nombreux et intéressants documents, mais aussi d'y avoir développé des idées générales sur l'état de développement des industries chimiques dans les principales nations qui ont participé à l'Exposition.

Voici, d'ailleurs, comment l'auteur s'exprime dans l'introduction :

« A peine érigée en science exacte, à l'aurore du xix^e siècle, la chimie a progressé à pas de géant, durant cet intervalle qui nous sépare de l'époque de Lavoisier, et les nations qui ont contribué à en poser les assises sont aussi celles qui en ont montré les résultats les plus brillants.

« Parallèlement à l'exposition des produits de leur industrie, quelques pays ont montré, avec une légitime fierté, sous la forme d'appareils, d'instruments et de produits originaux ayant appartenu aux hommes qui ont illustré la science par leurs découvertes, la part qui revient à leurs nationaux dans cette évolution rapide qu'a subie la chimie depuis un siècle.

« L'exposition rétrospective française était particulièrement riche en objets historiques, véritables reliques qui évoquaient les noms de nos esprits les plus élevés, de ceux auxquels la science chimique doit la plupart de ses lois fondamentales.

« De son côté, mais sous une autre forme, l'Allemagne a également tenu à montrer la contribution que ses savants ont apportée à la science, et elle a exposé, dans l'ordre chronologique et sous dix rubriques différentes, des spécimens de produits dont la découverte marque une date

importante dans le développement de la chimie durant le siècle qui vient de s'écouler.

« L'Autriche s'est aussi attachée à grouper, dans son exposition rétrospective, une série de produits et d'appareils de quelques-uns, parmi les plus marquants, de ses hommes de science du passé.

« Située au centre même de la civilisation européenne, dans le pays qui, à tous égards, a été à un moment à la tête de tous les progrès accomplis dans le domaine intellectuel, comme dans le domaine moral, il était naturel que cette exposition fût surtout une démonstration vivante, tangible, de l'œuvre immense réalisée, au cours du XIX^e siècle, par le labeur ininterrompu des esprits les plus élevés et des intelligences les plus remarquables des principales nations de l'ancien monde.

« Comme toutes les autres expositions, celle des produits chimiques et pharmaceutiques a donc été surtout une exposition de produits fabriqués, à laquelle ont pris part toutes les nations où l'industrie chimique a pris racine, sous une forme ou sous une autre.

« Tout en reconnaissant les difficultés inhérentes à toute classification rigoureuse, quand il s'agit de matières aussi dissemblables que les produits qui font l'objet de ce travail, nous essaierons cependant de les grouper en un certain nombre de chapitres, auxquels nous assignerons les en-tête suivants :

« I. *Grande industrie chimique.* — II. *Produits de la petite industrie chimique.* — III. *Matières colorantes artificielles et extraits de bois de teinture.* — IV. *Produits de la distillation sèche. Pétrole.* — V. *Parfums naturels et synthétiques.* — VI. *Couleurs minérales. Laques. Vernis.* — VII. *Savons.* — VIII. *Colles et gélatines.* — IX. *Matières plastiques. Soies artificielles.* — X. *Produits coloniaux.*

« Chacun de ces chapitres comprend des considérations générales sur l'industrie spéciale qui y est décrite, sur son développement et les modifications plus ou moins profondes qu'elle a subies depuis une dizaine d'années. A la suite de ces considérations, nous avons fait figurer la plupart des maisons qui ont pris part à l'Exposition, avec la nature et l'importance de leur fabrication, les progrès qu'elles y ont réalisés et les principaux articles qu'elles ont exposés. Enfin, pour terminer, nous signalons, d'une façon sommaire, les découvertes ou les améliorations les plus importantes qui ont été effectuées dans le domaine de l'industrie à laquelle le chapitre est consacré. »

Nous ne pouvons que recommander aux industriels et aux chimistes la lecture de cet ouvrage fort important ; elle les instruira et leur inspirera d'utiles réflexions.

Technologie der Holzverkohlung, par KLAR. 4 vol. de 250 pages (Springer, éditeur, 3, Monbijouplatz, à Berlin). Prix : 8 marcs. — Après un historique court, mais extrêmement documenté, dans lequel l'auteur passe en revue les essais successifs faits en Allemagne, en Autriche, en France, etc., pour l'obtention des produits de distillation sèche du bois et du charbon de bois, l'auteur étudie les conditions économiques de cette industrie dans les différents pays.

Le chapitre II est consacré à l'étude des matières premières : classification des bois, leur anatomie ; comparaison des produits obtenus dans la distillation lente et la distillation rapide des différentes essences

ligneuses ; la composition chimique des bois y est étudiée avec beaucoup de soin : la densité, l'humidité, le séchage à l'air sont autant de questions très approfondies. Puis l'auteur expose les modes d'achat des bois et dit un mot des matières premières secondaires : chaux vive, acide sulfurique, etc.

Le chapitre III est consacré à l'étude chimique de la distillation sèche ; deux tableaux indiquent les éléments obtenus avec leurs proportions aux différentes températures : carbone, hydrogène, azote, cendres ; les produits obtenus en fonction du temps de chauffe ; puis le chapitre se termine par une bibliographie des recherches chimiques faites à ce sujet.

Le chapitre IV est le plus important de cet ouvrage ; il est consacré exclusivement à la distillation proprement dite : 1^o des bois feuillus ; 2^o des bois résineux ; 3^o des sciures.

Chacune de ces parties est extrêmement détaillée ; l'auteur y donne des plans d'usine, des prix de revient, des descriptions d'appareils, et il examine la fabrication de l'acide acétique, de l'acétate de chaux, la rectification des eaux, la distillation des résines, des huiles, l'utilisation de la chaleur ; il donne la description des brevets Bühler et Bergmann, relatifs aux appareils destinés aux sciures.

Les chapitres suivants sont courts et sont consacrés aux appareils secondaires et à l'étude de l'établissement d'une usine.

Le chapitre VII s'occupe de la purification des produits de distillation : poix, créosote, gäiacol, huiles légères, acétate de chaux, acide acétique, acétate de soude, acétone, etc. L'auteur y donne les procédés allemands et anglais employés à l'obtention de l'alcool méthylique exempt d'acétone.

Le chapitre VIII contient la partie analytique de l'ouvrage ; l'auteur y donne les méthodes d'analyse employées à la vérification : 1^o des matières premières ; 2^o des produits manufacturés. On peut y signaler particulièrement les nombreux tableaux de densité, d'alcalimétrie, etc., qui y sont intercalés, et les conditions que doivent remplir les alcools dénaturés selon les régies allemande, autrichienne et anglaise, le dosage de l'alcool allylique et l'analyse de l'alcool méthylique pur (à 0.1 p. 100 d'acétone). L'auteur termine par une liste des brevets allemands pris dans cette industrie jusqu'au commencement de l'année 1902.

En résumé, volume très complet et fort intéressant.

L. L.

Les Nouveautés chimiques pour 1903, par C. POULENC, docteur ès sciences. 1 vol. in-8 de 326 pages avec 186 figures (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, à Paris). Prix : 4 fr. — Le volume de M. C. Poulenc, où sont méthodiquement passés en revue les nouveaux appareils de laboratoire et les méthodes nouvelles de recherches appliquées à la science et à l'industrie, rendra de grands services aux chimistes, en raison de l'extension toujours croissante que prennent les publications françaises et étrangères de chimie pure et appliquée.

L'auteur a rangé, dans un premier chapitre, les nouveaux appareils de physique s'appliquant à la chimie : détermination des densités, des hautes températures, des points de fusion, etc.

Le 2^e chapitre comprend les appareils de manipulation chimique : brûleurs à gaz, étuves à dessiccation, régulateurs de température, appareils d'extraction, appareils à production de gaz, etc.

Le 3^e chapitre passe en revue les appareils d'électricité se rattachant aux opérations chimiques, régulateurs, interrupteurs, transformateurs, voltmètres, etc.

L'électricité, aussi bien par les phénomènes électrolytiques qu'elle produit que par ses actions thermiques, a permis à la chimie d'entrer dans une voie nouvelle, féconde en résultats. En même temps qu'elle a doté l'industrie de méthodes nouvelles, elle a apporté dans les laboratoires des moyens d'investigation d'une haute valeur : c'est ainsi que de nombreux appareils aussi simples qu'ingénieux viennent de faire entrer le chauffage électrique dans le domaine de la pratique, ce qui permet d'aborder les plus hautes températures avec la plus grande rapidité et avec une régularisation précise et facile.

Le 4^e chapitre est destiné à l'analyse en général, à l'analyse des gaz, à l'analyse métallurgique, aux analyses d'industrie chimique, à l'analyse des substances alimentaires et à l'analyse médicale (uréomètres, dispositifs cryoscopiques, etc.).

Enfin, dans le 5^e chapitre, ont été rassemblés tous les appareils intéressant la bactériologie.

Les usages industriels de l'alcool, par D. SIDERSKY, ingénieur-chimiste, secrétaire du Syndicat de la distillerie agricole (J-B. Baillière, éditeur, 19, rue Hautefeuille, Paris). — 1 vol. de 408 pages, avec 92 fig. Prix du vol. cartonné : 5 francs. — La crise traversée par la distillerie agricole, par suite de la mévente de l'alcool et à cause de l'impossibilité d'en augmenter la consommation de bouche, a donné naissance aux emplois industriels de l'alcool.

Il était intéressant de résumer en un volume l'ensemble de nos connaissances techniques et économiques sur l'utilisation industrielle de l'alcool, en traitant successivement l'éclairage, le chauffage, la force motrice, l'automobilisme, les industries chimiques, la dénaturation et les questions économiques. C'est ce qu'a fait M. Sidersky dans un livre auquel la Société des agriculteurs de France vient de décerner son grand prix agronomique. Il se compose de sept chapitres.

I. — *L'éclairage*. Description de toutes les lampes brûlant soit de l'alcool liquide, soit de l'alcool préalablement gazéifié, soit au moyen de veilleuses permanentes, soit sans veilleuse ; lampes d'éclairage extérieur et lampes de grande puissance lumineuse.

II. — *Le chauffage*. Description des brûleurs simples, des fourneaux, des poêles d'appartement et des appareils divers.

III. — *La force motrice*. Carburateurs, différents types de moteurs et locomobiles, comparaison entre les moteurs à alcool et ceux utilisant d'autres combustibles, résultats pratiques obtenus avec la locomobile à alcool.

IV. — *Les automobiles*. Epreuves de vitesse, épreuves de consommation, véhicules industriels, bateaux, voitures à alcool.

V. — *Les industries chimiques employant de l'alcool*.

VI. — *La dénaturation de l'alcool*. Liste complète des produits bénéficiant de la loi de détaxe. Dispositions constituant le régime des alcools dénaturés. Tableau des industries autorisées à employer des alcools dénaturés. Fabrication de produits à base d'alcool dénaturé. Fabrication des éthers.

VII. — *Les questions économiques.* Production et consommation de l'alcool en France et à l'étranger. Prix de vente de l'alcool dénaturé en France et à l'étranger. Dénaturation obligatoire. Organisation commerciale.

L'acide salicylique ; propriétés, recherche et dosage. De la présence normale de l'acide salicylique dans le règne végétal. La question des vins portugais, par H. PELLET. — 1 volume de 180 pages (en vente aux bureaux de la sucrerie indigène et coloniale, 143, boulevard Magenta, Paris). M. Pellet a résumé, dans cet ouvrage, tous les travaux qui ont été faits sur l'acide salicylique. Nos lecteurs ont pu suivre, dans ce Recueil, la discussion à laquelle a donné lieu la présence de l'acide salicylique à l'état de traces dans certains vins naturels. M. Pellet, qui a joué dans cette discussion, un rôle très actif, et qui avait, à ce sujet, réuni un grand nombre de documents sur la question, a cru, avec juste raison, qu'il y aurait intérêt à les présenter aux analystes.

M. Pellet a placé, à la fin de son ouvrage, un index bibliographique relatant tous les travaux qui ont été publiés sur la question.

La chimie dans l'industrie, dans la vie et dans la nature, par A. PERRET, licencié ès sciences, préparateur à la Faculté de médecine, 1 vol. de 204 pages (Schleicher frères et Cie, éditeurs, 15, rue des Saint-Pères, Paris). Prix 2 fr. 50. — Dans ce volume, qui fait partie de la petite Encyclopédie scientifique du xx^e siècle, l'auteur fait défiler sous les yeux des lecteurs une série de chapitres dans lesquels il donne une idée générale des progrès que la chimie a permis de réaliser dans diverses voies. La lecture en est fort agréable : c'est là un bon ouvrage de vulgarisation scientifique.

Petroles del Neuquen, Sierra Leone, par Dr HERRERO DUCLOUX ; **Nota sobre datos hidrotimétricos**, par Dr HERRERO DUCLOUX. — Nous avons reçu de M. Ducloux ces deux travaux, qui ont été publiés dans les *Anales de la Sociedad Científica Argentina*.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Lettre relative à l'analyse du lait. — Nous recevons de M. Ruffin, l'un de nos collègues du Syndicat des chimistes de France, la copie de la lettre suivante, qu'il vient d'adresser à M. le Président de la Société chimique du Nord et que nous nous empressons de reproduire :

Tourcoing, le 26 juin 1903.

« Monsieur le Président,

« Un arrêté municipal, en date du 30 avril dernier, approuvé le 5 mai par M. le préfet du Nord, a été mis en vigueur le 25 juin à Lille.

« Sans entrer dans les détails de cet arrêté, relatif à la vente du lait, disons seulement que, rapportant les précédents, il n'autorise que la vente du lait naturel et pur, tel qu'il provient directement de la traite normale.

« Or, il est de toute évidence que des minima seront adoptés pour l'appréciation, à l'analyse, des laits purs.

« Nous serons, sans doute, bientôt fixés sur ce que seront ces minima, et peut-être aussi aurons-nous à nous en occuper par la suite. Donc, étant donnée son actualité, la question intéressante en ce moment pour les chimistes est celle de l'analyse du lait ou plutôt celle des modes opératoires à employer pour l'analyse du lait.

« Elle est le sujet de la lettre que nous avons aujourd'hui l'honneur de vous adresser.

« Dès 1889 (1), nous réclamions la nécessité d'unifier et de réunir en un code les méthodes d'analyses des substances alimentaires, et nous le faisions à la suite de deux scandales retentissants, causés par des expertises sur lesquelles il n'y a pas lieu de revenir.

« Faute de l'adoption d'une méthode officielle et unique, nous estimons que la tâche du chimiste est rendue des plus difficiles. Ne voyons-nous pas l'analyse des beurres, consacrée par une méthode officielle, donner lieu pourtant chaque jour à des contestations ?

« Il y a lieu de rejeter, pour l'analyse du lait en particulier, toutes les méthodes empiriques ou basées seulement sur des données physiques.

« Il est indispensable ensuite de surveiller les opérations de l'analyse de façon consciencieuse et scientifique, comme nous l'écrivions encore dernièrement (2), afin d'éviter des mécomptes et des conséquences graves.

« Qu'il nous soit permis de donner ici un exemple récent :

« Devant témoins, on recueille, dans une maison particulière, la traite du soir de deux vaches de race Jersiaise ; après mélange intime du lait de toute la traite, on prélève, avec toutes les précautions voulues, trois échantillons moyens, qui sont remis, sans aucune indication, à trois chimistes différents, avec prière de doser le beurre :

« Premier résultat : 70 gr. de beurre par litre ;

« Deuxième résultat : 62 gr. de beurre par litre ;

« Troisième résultat : 52 gr. 20 de beurre par litre.

« Huit jours après, même prélèvement, devant mêmes témoins, en s'entourant des mêmes précautions :

« Première analyse : 67 gr. ;

« Deuxième analyse : 57 gr. ;

« Troisième analyse : 52 gr.

« Le chimiste chargé de l'analyse n° 3 prétendait que le lait contenait du formol. Ecartons les commentaires !

« Un troisième prélèvement, fait encore dans les mêmes circonstances et avec des soins aussi minutieux, est divisé en deux échantillons, qui, pour ne pas éveiller l'attention du chimiste, sont expédiés par des voies bien différentes, à six heures d'intervalle, au même opérateur.

« Le premier dosage accuse 67 gr. 5 de beurre par litre.

« Le deuxième dosage accuse 59 gr. de beurre par litre.

« Dans le cas actuel, cela n'avait qu'une importance relative, mais,

(1) *Revue internationale des falsifications.*

(2) *Bulletin de la Société industrielle du nord de la France*, 1902.

s'il s'agissait, dans l'avenir, d'un lait à teneur voisine de la quantité minima admise, quelles conséquences peut-on redouter ? De pareils écarts ne sont dus qu'à la diversité des procédés opératoires, la bonne foi des chimistes ne faisant, pour nous, aucun doute.

« Nous réclavons donc de *sérieuses* méthodes, expliquées *sérieusement*.

« Notre regretté maître et ami, le docteur Zune, dont nous nous honorons d'avoir suivi les précieuses leçons, et à qui nous rendons, dans cette même circonstance, un hommage reconnaissant et respectueux, écrivait dans son *Traité magistral de l'analyse des beurres* :

« Ne leurrons jamais personne, et surtout ne nous leurrons pas nous-mêmes sur la valeur prétendument infallible des procédés et des appareils qu'on voit journellement surgir et, non moins journellement, rentrer dans l'ombre.

« Accumulons les renseignements et les documents en nombre aussi considérable que nous le pourrons. Comparons-les surtout entre eux, ne nous prononçons qu'avec la plus extrême circonspection et lorsque la conviction la plus entière est entrée dans notre esprit.

« N'oublions jamais, enfin, qu'il vaut mieux laisser cent coupables impunis que de faire condamner un innocent. »

« Nous pensons avec lui qu'une méthode officielle, avec *modus operandi* minutieusement détaillé, peut seule répondre au besoin qui se fait sentir de l'unité dans les procédés d'analyse. Nous voudrions, Monsieur le Président, attirer sur ce point votre attention bienveillante.

« Déjà nous avons la conviction que bien des fraudeurs échappent, tandis que beaucoup d'honnêtes gens sont frappés

« Le nouvel arrêté relatif à la vente du lait prépare, pour l'avenir, des fraudes de ce genre; le chimiste, quel que soit son consciencieux labeur, est exposé lui-même à bien des mécomptes, qu'on peut, jusqu'à un certain point, éviter. Ne devra-t-il pas, au surplus, même armé d'un procédé sérieux, n'agir qu'avec la plus extrême prudence ?

« Agréez, etc. »

Cours de l'Institut Pasteur. — Le cours et les manipulations du service d'analyses et de chimie appliquée à l'hygiène (4^e année) commenceront en novembre prochain.

Ce cours s'adresse spécialement aux pharmaciens, aux médecins et aux chimistes industriels.

S'adresser, pour renseignements, à l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot (service d'analyses).

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3^e.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Séparation et dosage de l'antimoine par voie électrolytique,

Par M. A. HOLLARD.

Le dosage électrolytique de l'antimoine en solution dans le sulfhydrate de sodium, qui a été indiqué par Classen comme particulièrement pratique en présence de l'étain et de l'arsenic, puisque ces éléments ne se déposent pas avec l'antimoine sur la cathode, prête en réalité à quelques critiques formulées déjà par Ost et Klapproth (1) et par nous-même (2).

Nous résumerons ces critiques et indiquerons une modification que nous avons apportée au procédé de Classen, modification qui constitue un procédé excellent de dosage et de séparation.

Nous avons déjà démontré que l'emploi du sulfhydrate de sodium concentré, tel que le préconise Classen, offre un grave inconvénient : il dissout, en même temps que l'antimoine, des quantités appréciables de cuivre (3 à 4 milligr. par 100 cc.), métal qui accompagne très fréquemment l'antimoine ; ce cuivre se dépose en même temps que l'antimoine sur la cathode.

Nous avons tourné la difficulté en faisant passer le cuivre à l'état d'ions *complexes* de cyanure non susceptibles de se déposer sur la cathode ; il nous a suffi, à cet effet, d'ajouter du cyanure de potassium à la solution de sulfhydrate de sodium.

D'autre part, Ost et Klapproth ont fait remarquer que la quantité croissante de polysulfures qui se forme autour de l'anode, au cours de l'électrolyse, par l'emploi du sulfhydrate concentré de Classen, passe par diffusion jusqu'à la cathode, où elle peut dissoudre l'antimoine déposé. Ils ont proposé d'arrêter cette diffusion au moyen d'un diaphragme. L'addition de cyanure de potassium, dont nous avons parlé tout à l'heure, évite ces inconvénients et rend superflu l'usage du diaphragme.

Voici comment il convient d'opérer :

L'antimoine, à l'état de sulfure, ou à l'état d'oxyde rendu légèrement alcalin par addition de soude, est dissous dans un mélange de 200 cc. de sulfhydrate de sodium saturé (densité =

(1) *Zeit. f. angew., Chemie* 1900, p. 827.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1897, p. 242.

1,220 à 1,225) et de 40 cc. d'une solution aqueuse de cyanure de potassium à 20 p. 100.

Dans la solution, qui occupe ainsi un volume de 240 cc., on plonge complètement les électrodes. Ce sont les électrodes que nous avons décrites ici même (1), à cela près que l'électrode tronconique qui sert de cathode est en toile de platine au lieu d'être en feuille de platine. Le courant doit être de 0,01 ampère.

La *présence de l'étain* n'est pas nuisible, à condition qu'il n'y en ait pas plus de 1 gr.

La *présence du cuivre* ne nuit pas davantage, s'il n'y en a pas plus de 0 gr. 05. Il est, d'ailleurs, toujours facile de se maintenir au-dessous de cette teneur : il suffit de reprendre les composés de cuivre et d'antimoine par du sulfhydrate de sodium sans cyanure et d'ajouter le cyanure à la solution de sulfhydrate filtrée.

La *présence de l'arsenic* ne gêne pas, à la condition qu'il soit à l'état d'acide arsénique ; c'est, d'ailleurs, ce qu'avait indiqué Classen.

Préparation du sulfhydrate de sodium concentré. — Cette préparation présentant quelques difficultés, nous entrerons dans quelques détails à son sujet :

On prépare une solution de soude de densité 1,3, bien exempte d'arsenic (2). On en introduit 500 cc. dans un flacon d'une capacité de 1 litre $\frac{1}{4}$ au moins, dans lequel plonge un tube de gros diamètre. Par ce tube, on envoie dans la soude un violent courant d'hydrogène sulfuré, qu'on ne doit pas interrompre pendant tout le temps de la saturation. Dans ces conditions, la réaction est assez vive pour provoquer un léger dégagement de chaleur, qui s'oppose à la cristallisation du sulfure de sodium neutre, qui est peu soluble et qui boucherait le tube en se précipitant. On arrête le courant d'hydrogène sulfuré lorsque le niveau du liquide, qui ne cesse de monter pendant la saturation, ne monte plus. On ajoute alors 500 cc. de soude (densité 1,3) au sulfhydrate formé ; il se produit immédiatement un abondant précipité cristallisé de sulfure de sodium, qu'on redissout à la faveur d'un courant énergique d'hydrogène sulfuré, courant qu'on maintient jusqu'à ce que le volume du liquide ne monte plus.

On transvase la solution de sulfhydrate de sodium dans une grande capsule de porcelaine ; on la fait bouillir, sur une toile

(1) *Annales de chimie analytique*, 1900, p. 248.

(2) Il faut donc se garder de prendre de la soude à la chaux provenant du sulfate de soude, ce sel étant préparé avec de l'acide sulfurique généralement très riche en arsenic. La soude à l'alcool ou même la lessive de soude à l'ammoniaque du commerce convient bien.

métallique, pendant 20 minutes, à moins qu'il ne se forme auparavant une pellicule cristallisée à la surface du liquide, auquel cas on retirerait immédiatement la capsule du feu.

On filtre le liquide chaud à travers un double filtre à plis, qui retient les impuretés insolubles; on refroidit et l'on ajoute au besoin de l'eau pour arriver à la densité de 1,220 à 1,225.

Le liquide doit être conservé à l'abri de la lumière dans de petits flacons bien remplis et bien bouchés. On évite ainsi la formation de polysulfures.

On peut également préparer ce sulfhydrate de sodium par une seule saturation, au lieu de deux, mais alors il ne faut pas opérer sur plus de 500 cc. de soude à la fois, sous peine de produire des cristaux de sulfure de sodium qui bouchent le tube. La saturation par l'hydrogène sulfuré en deux temps — qui, d'ailleurs, a été recommandée par Classen — est plus avantageuse, car elle permet d'obtenir, dans un temps *relativement* court, de grandes quantités de sulfhydrate de sodium.

Sur un nouveau brûleur à gaz, (1)

Par M. L. QUENNESSEN.

Dans la pratique courante des essais d'or, d'argent et de platine, lorsqu'après avoir coupellé, pour éliminer les métaux oxydables, on attaque les cornets par l'acide azotique ou l'acide sulfurique bouillants, on rencontre, dans ces opérations, où les liquides sont chauffés sur des brûleurs de Bunsen modifiés par Debray, plusieurs difficultés d'ordre pratique.

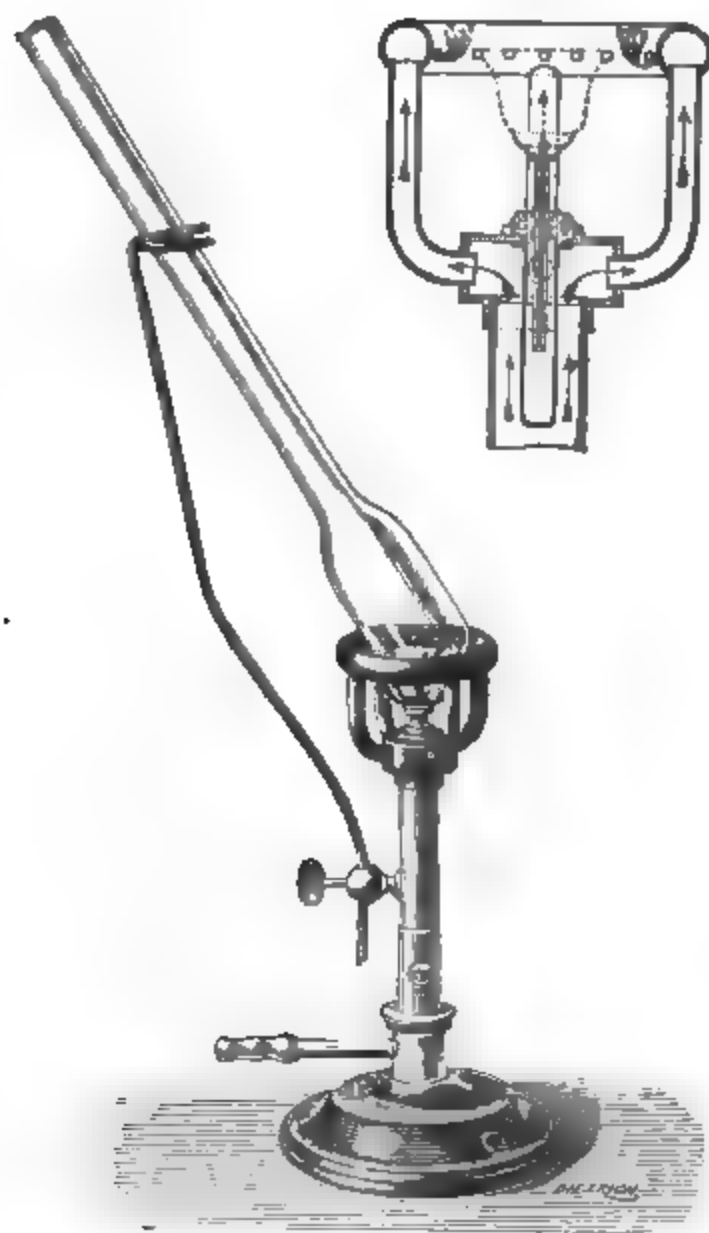
1° Dans les essais d'or et d'argent, on fait bouillir le cornet, d'abord avec l'acide azotique de densité 1,180, puis, après la décantation, avec le même acide de densité 1,286; c'est ce qu'on appelle la *reprise*.

Dans cette opération, l'ébullition se fait mal; pour la régulariser, on est obligé de mettre, dans le matras, un grain de charbon poreux, obtenu en calcinant en vase clos des graines de vesce.

Lorsque l'or est en petite quantité par rapport à l'argent, notamment lorsque l'alliage est à moins de 200 millièmes d'or, celui-ci se divise en poudre ténue, au fur et à mesure que l'argent se dissout, et, s'attachant aux parois des matras, provoque des soubresauts qui peuvent amener des pertes par projections.

(1) Modèle déposé, qu'on peut se procurer chez M. Neveu, 186, rue St-Martin.

2° Dans les essais de platine et or, où il faut dissoudre l'argent d'inquartation par l'acide sulfurique concentré bouillant,



il se produit également, lors de l'ébullition de ce liquide, des soubresauts qui amènent souvent la rupture des matras.

Le nouveau brûleur représenté par la figure ci-contre remédie à tous ces inconvénients. Le gaz sort par des trous disposés à l'intérieur d'une couronne, de sorte que le chauffage est annulaire et que l'ébullition se produit, non plus sur le fond du matras, mais sur ses parois latérales. Les projections sont ainsi supprimées.

De plus, suivant les usages auxquels est destiné ce brûleur, il faut que le chauffage puisse avoir lieu à

des hauteurs variables. Pour réaliser cette condition, le fond du matras est supporté par un dispositif en cuivre rouge ayant la forme d'une tulipe dentelée ; ce dispositif est soudé à la partie supérieure d'une vis qui peut monter et descendre dans l'axe de la couronne de chauffage ; la queue de cette vis se meut dans un tube, pour empêcher toute déperdition de gaz.

Avec ce brûleur, il n'est plus nécessaire, pour les essais d'or, d'employer le grain de charbon dont l'emploi était quelquefois gênant.

Dans les essais de platine, le départ par l'acide sulfurique, dont l'ébullition s'obtient en cinq à sept minutes, se fait avec la plus grande facilité.

Ce brûleur a aussi son emploi tout indiqué dans le dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl ; celui-ci est beaucoup plus pra-

tique à effectuer dans des matras dits d'essayeurs, en raison de la longueur de leur col, qui est plus grande que celle des cols des ballons ordinaires de chimie, ayant la même capacité.

Analyse de poudres de pyrèthre,

Par M. FERDINAND JEAN.

Ayant eu à analyser plusieurs échantillons de poudre de pyrèthre, nous avons déterminé l'humidité, les cendres, l'acidité, l'extrait dans l'alcool-éther, les matières résineuses, les matières solubles dans l'eau et l'iode absorbé en solution rendue alcaline par le bicarbonate de soude.

Nous avons opéré comparativement avec une poudre de fleurs de pyrèthre préparée par nous. La solution type a fourni les réactions suivantes :

Chlorure ferrique	coloration noir-verdâtre ;
Albumine salée	pas de précipité ;
Eau de chaux	coloration jaune d'or ;
Sulfate de cuivre	précipité ocreux ;
Bichromate de potasse	coloration légèrement brune à chaud ;
Acétate de plomb	précipité jaune ;
Sulfate ferreux	précipité noirâtre.

Nous donnons ci-dessous les résultats analytiques, rapportés à 100 grammes de poudre desséchée à 100 degrés.

	Type	A	B	C	D
Cendres.....	8,9	7,473	10,04	8,695	9,02
Acidité (en SO ³ HO).....	1,00	0,992	1,087	0,639	1,029
Extrait alcool-éther.....	24,025	24,94	30,466	21,913	24,40
Matières résineuses.....	9,30	8,013	13,762	9,413	11,142
Matières solubles dans l'eau.	14,725	16,927	16,704	12,500	12,257
Iode absorbé.....	3,86	7,651	5,216	3,152	5,8
Humidité de la poudre.....		11,5	9,9	8	12,5

Les cendres de l'échantillon A contenaient du chromate de potasse, et l'examen au microscope a indiqué la présence de poudre de bois.

• L'examen au microscope doit compléter l'analyse chimique. La poudre de fleurs est caractérisée par des grains de pollen particuliers et des débris d'organes de la fleur, qui sont bien reproduits dans la dernière édition du *Dictionnaire de Baudrimont et Chevalier*.

L'examen au microscope de la poudre traitée par une solution chlorhydrique de phloroglucine permet d'apprécier la quantité de fibres ligneuses provenant des pédoncules.

Dosage de la matière grasse dans les chocolats, chocolats au lait, fourrés, pâtisseries, caillés et fromages,

Par M. A. LEYS.

Pour la détermination de la matière grasse dans certains produits alimentaires, on emploie généralement l'un des deux procédés suivants : le déplacement avec un volume de solvant indéterminé ou la lixiviation continue au moyen d'une quantité limitée de solvant.

Le but à atteindre ne varie pas : séparer assez complètement la matière grasse des autres corps avec lesquels elle était mélangée pour obtenir, à la fin de l'opération, d'une part, une certaine quantité de liquide chargé de corps gras, de l'autre, un résidu imprégné de solvant presque pur, ou dont la richesse puisse être négligée.

Il n'y a donc de variable que le procédé, encore qu'à première vue la méthode par lixiviation continue paraisse revenir à un déplacement prolongé. On sait que cette méthode consiste à partir d'un volume invariable de solvant qu'on chauffe jusqu'à l'ébullition. Les vapeurs montent vers un serpentin où elles se condensent en un liquide complètement purifié, qui vient tomber sur la matière à dégraisser contenue dans une allonge. Le liquide y circule de haut en bas, en se chargeant de matière grasse, pour rejoindre finalement le récipient où le solvant est porté à l'ébullition et où il se vaporise de nouveau, en abandonnant les corps dissous. Grâce à l'afflux continu du liquide distillé, la substance renfermée dans l'allonge serait donc soumise à un déplacement continu. En réalité, il n'en est pas ainsi, du moins dans la majeure partie des cas, et, par suite de la rapidité de la distillation des solvants volatils dont on se sert, comme aussi par le peu de pénétrabilité de la masse à épuiser, le liquide qui arrive dans l'allonge ne tarde pas à déborder, transformant l'opération en dilutions égales de quantités de matière grasse progressivement décroissantes.

Les inconvénients d'un tel mode opératoire sont nombreux : entraînement d'une partie de la masse à épuiser par suite du débordement, tassement de cette masse dans l'allonge empêchant toute circulation du liquide, diffusion lente par manque de circulation de la matière grasse des couches inférieures dans la partie supérieure où afflue le liquide distillé.

Pour y remédier, on emploie un étui de papier filtre, qui sert à contenir la masse à épuiser. Ce sachet est introduit dans l'allonge,

qui se termine par un siphon qui en assure la vidange automatique. On permet ainsi au liquide distillé de baigner le tout pendant un certain temps et on laisse aux échanges le temps de se produire. Ce procédé modifié revient encore à une suite de dilutions égales d'un même volume de liquide, dont la richesse en matière grasse varie suivant une loi spéciale.

Si l'on admet qu'il y a diffusion immédiate de la matière grasse dans le solvant, aussitôt après le contact, ces richesses successives peuvent être représentées par les différents termes d'une progression géométrique décroissante, dont la quantité de matière grasse renfermée dans l'étui au début de l'opération constitue le premier terme, tandis que la fraction comprise dans le volume total de liquide renfermé dans l'étui et l'allonge au moment où le siphon va couler, représente la raison. On voit que, même en admettant une dissolution plus ou moins lente par suite d'obstacles physiques, le liquide qui se trouve dans l'intérieur de l'étui approche rapidement de la pureté complète.

En théorie, ce procédé de lixiviation est donc parfait, bien que, dans la pratique, le fonctionnement d'un appareil plus ou moins compliqué n'aille pas sans certains inconvénients. De plus, il arrive parfois que les couches extérieures se gonflent ou se gélifient sous l'influence du solvant, surtout lorsque la température monte dans l'intérieur de certains appareils, et l'on obtient alors un épuisement imparfait de la partie centrale.

La méthode par déplacement offre d'autres inconvénients. Elle consiste, comme on le sait, dans la circulation continue et plus ou moins rapide d'un solvant quelconque dans toute la longueur d'une colonne chargée de la matière à épuiser. Le liquide, en progressant, s'enrichit, et, l'afflux étant continu, une tranche quelconque de la colonne en charge est parcourue par un liquide dont la concentration en corps dissous diminue sans cesse. Il se produit ainsi, dans toute la longueur de la colonne, une variation continue de la richesse, et, si l'on considère l'image de cette variation à des intervalles de temps égaux, celle-ci peut être représentée par une droite plus ou moins inclinée sur l'axe des x et qui se déplace parallèlement à elle-même le long de l'axe des y . On conçoit qu'au bout d'un certain temps, lorsqu'un volume suffisant de solvant sera passé, la substance sera complètement privée de sa matière grasse. Cependant, si la circulation est lente, et si l'on fait usage de la pesanteur pour assurer l'écoulement du liquide tombant dans l'allonge goutte à goutte et d'une certaine hauteur, la méthode tend à se transformer et revient

alors à une suite de dilutions de quantités progressivement décroissantes.

Dans ce dernier cas, l'erreur qu'on commet réside dans la petite quantité de matière grasse dissoute dans le volume de solvant qui imprègne le résidu à la fin de l'opération. Cette quantité est d'autant plus minime que la dilution est plus forte et, par conséquent, le volume de solvant employé à l'opération plus considérable. Ce procédé, pour être précis, exige donc une dépense de liquide assez importante ; on peut encore craindre la formation, dans l'allonge, de lignes de moindre résistance, où le liquide circule de préférence ou bien, lorsque la substance n'est pas absolument sèche, de certaines régions où la masse ne soit pas complètement pénétrée par le solvant.

Ces divers inconvénients, sur lesquels nous venons de nous étendre, peuvent être évités en employant le procédé que nous allons décrire. Dans celui-ci, on ne cherche plus à séparer entièrement la matière grasse pour en prendre le poids, mais, en mettant à profit la solution plus ou moins rapide à la température ordinaire du corps gras disséminé dans une masse que le solvant entoure et pénètre de toute part, on mesure l'augmentation de volume que subit un volume exactement déterminé du solvant quand il a dissous la matière grasse. Pour dissoudre le corps gras, nous employons la benzine cristallisable, qui a l'avantage de dissoudre rapidement les matières grasses les plus diverses à la température ordinaire.

On met dans un ballon de 125 cc. la substance à épuiser, râpée ou pulvérisée, si elle est sèche, malaxée, si elle est humide ou pâteuse, avec de l'alun calciné jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène et sèche, et l'on y verse rapidement un volume exactement mesuré de benzine cristallisable. On bouche hermétiquement, et on laisse en contact pendant 24 heures, en agitant de temps à autre, afin de mettre la masse pulvérulente en suspension. Au bout de ce temps, on décante la partie claire du mélange sur un filtre spécial. Celui-ci est formé d'une allonge cylindrique, dont la partie étroite est bouchée par un tampon de coton. Au-dessus de ce tampon de coton, on verse une hauteur d'un centimètre d'un mélange à parties égales de talc pulvérisé et d'amidon bien sec. Cette première couche est suivie d'une autre formée de sable purifié, qui occupe une hauteur de 1 à 2 centimètres et l'on termine par une mince feuille de coton. Nous attirons tout spécialement l'attention des chimistes sur les mérites, comme matière filtrante, pour les solutions benzéniques, de notre mélange de talc et d'amidon. Les

solutions benzéniques le traversent rapidement et s'écoulent avec une limpidité parfaite. L'allonge précédente est fixée sur une fiole conique et fermée par un bouchon. Pour permettre aux pressions de s'égaliser, les bouchons se trouvent percés d'ouvertures excessivement étroites.

Le liquide, légèrement trouble lorsqu'on l'introduit dans l'allonge, filtre rapidement et s'écoule de la masse avec une limpidité absolue. Cette filtration rapide est nécessaire au succès de l'opération, car la benzine, bien que bouillant à 80 degrés, émet à la température ordinaire une quantité de vapeur qui n'est pas négligeable.

Aussitôt qu'il s'est rassemblé une certaine quantité de liquide, on en mesure un volume déterminé, qu'on met à évaporer au bain-marie dans une capsule de porcelaine plate, préalablement tarée. Au bout d'une heure et demie à deux heures, l'opération est terminée, et il ne reste plus trace de benzine. On met au dessiccateur et l'on pèse après refroidissement.

Supposons que, dans la solution du corps gras dans la benzine, son volume vienne s'ajouter au volume de benzine sans contraction appréciable, on a, en comparant les volumes de solution aux poids des matières fixes dissoutes et en appelant V le volume de benzine ajoutée à la prise d'essai ;

P la quantité totale de matière grasse contenue dans la prise d'essai ;

v le volume de cette quantité totale à la température ordinaire ;

A le volume de solution du corps gras constituant la fraction mise à évaporer ;

Q la quantité de matière grasse contenue dans cette fraction :

$$\frac{P}{Q} = \frac{V + v}{A}.$$

Mais, si l'on appelle d la densité du corps gras dissous, on a :

$$AP = Q \left(V + \frac{P}{d} \right) \text{ ou } P (Ad - Q) = QVd,$$

d'où l'on tire :

$$P = \frac{QVd}{Ad - Q}$$

ou, en divisant les deux termes par d :

$$P = \frac{QV}{A - \frac{Q}{d}} = Q \frac{V}{A - Qs},$$

en désignant par $s = \frac{1}{d}$ le volume spécifique du corps gras.

Ce volume spécifique varie très peu, comme on le sait, pour les diverses matières grasses, et l'on peut, sans commettre d'erreur appréciable, admettre qu'il est constant.

On posera donc $\frac{1}{d} = \frac{1}{0,950} = s$, 0,950 étant la densité du beurre de cacao et cette substance étant l'une de celles que nous dosons le plus fréquemment par cette méthode; mais on pourrait tout aussi bien prendre 0,900. On s'arrange pour que la matière grasse qui restera dans la capsule de porcelaine, après l'évaporation du volume A de solution benzénique, varie entre 0 gr. 500 et 1 gr. au maximum, et, pour cela, on peut à volonté faire varier le poids de la prise d'essai ou le volume de benzine employée, qu'on fait, suivant les circonstances, égal à 75 ou à 100 cc.

Si, par exemple, on opère sur un chocolat, on le râpe; on en pèse 10 gr., auxquels on ajoute 75 cc. de benzine. Après 24 heures de contact, on filtre et l'on mesure 25 cc., qu'on évapore. Soit Q le poids trouvé, on a :

$$P = Q \frac{75}{25 - Q \times 1,05}$$

Voici le résultat d'expériences comparatives faites en employant la méthode par déplacement et la méthode ci-dessus.

Numéro du chocolat	Méthode par déplacement au sulfure de carbone avec quantité limitée de solvant.	Méthode par déplacement au sulfure de carbone sans limitation de la quantité de solvant ou méthode par épuisement.	Méthode par augmentation de volume d'une solution benzénique.
1	20,33	20,60	20,70
2	18,73	19,06	19,19

En mesurant un second volume de solution benzénique filtrée, qu'on évapore, et dont il est superflu de prendre le poids, qu'on possède déjà, on a deux échantillons de la matière grasse qui pourront servir à la prise des indices d'iode et de saponification.

Ce procédé, qui n'exige ni matériel compliqué, ni opération délicate, est particulièrement commode pour le dosage de la matière grasse dans les fromages secs ou mous. Il s'applique également bien aux tourteaux et autres déchets industriels.

Analyse et différenciation des mistelles et des vins de liqueur,

Par M. G. HALPHEN.

(Suite et fin) (1).

Dosage de l'azote ammoniacal.

300 cc. de vin sont additionnés d'acide sulfurique au 1/5, en quantité suffisante pour qu'une goutte de ce liquide fasse virer au vert une solution très étendue de violet de méthylaniline, c'est-à-dire pour qu'il existe de l'acide minéral libre ; on les réduit ensuite à 150-200 cc. par évaporation au bain-marie ; après refroidissement, on ramène au volume primitif par addition d'eau, puis, au moyen d'une éprouvette graduée, on y verse de l'acétate neutre de plomb à 10 p. 100, tant qu'il se forme un précipité (environ 10 à 15 p. 100). Le volume total du liquide est, à ce moment, 300 cc., plus le volume de l'acétate de plomb employé ; soit V ce total. On jette sur un grand filtre à plis, et l'on recueille, dans une éprouvette graduée, le plus possible de liquide limpide ; soit V_1 ce volume ; il représente en cc. $\frac{300 \times V_1}{V}$

du liquide primitif ; on le verse dans un ballon de 1.500 cc. ; on y ajoute autant de solution de sulfate de soude à 10 p. 100 qu'on a employé d'acétate de plomb, puis, après addition d'une bonne pincée de pierre ponce calcinée et pulvérisée (destinée à favoriser l'ébullition) et de 10 gr. de magnésie calcinée, on distille au réfrigérant ascendant d'Aubin ou de Schlœsing ; on recueille le distillat dans de l'eau contenant environ 5 cc. d'HCl à 20 ou 21° B., tel qu'on le fournit aux laboratoires ; lorsque le liquide distillé n'est plus du tout alcalin, on arrête l'opération, et on l'évapore à siccité au *bain-marie*, en cessant l'action de la chaleur dès que ce résultat est atteint ; le résidu est repris par très peu d'eau et additionné d'une quantité de chlorure de platine neutre suffisante pour que le liquide surnageant soit nettement jaune ; on évapore presque complètement sur un bain-marie chauffé, de telle façon que l'ébullition ne soit pas tout à fait atteinte, puis on reprend par l'alcool à 80° ; on laisse digérer pendant 1/2 heure ; on lave le précipité à l'alcool à 80° ; on le recueille sur un filtre, et, après dessiccation, on l'incinère, en chauffant d'abord doucement. Le poids du platine

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 246.

trouvé, multiplié par 0,14257, donne la teneur en azote ammoniacal de la prise d'essai. On ramène par le calcul à 1 litre. Dans les déterminations précises, le poids trouvé devra être corrigé en tenant compte qu'une partie de chloroplatinate se dissout dans environ 15.000 parties d'alcool à 80°.

Dosage de l'acidité volatile.

(Procédé Magnier de la Source).

Dans un gobelet de verre, on place 200 cc. d'eau distillée et 8 à 10 gouttes d'une solution concentrée de phtaléine du phénol dans l'alcool à 60-70°, puis on ajoute avec précaution de la soude décinormale jusqu'à virage au rouge ; dans ce liquide, on verse 10 cc. du vin à essayer, puis on y laisse couler de la soude décime en quantité suffisante pour produire le virage au rouge ; on note le volume V de liqueur sodique employée ; en le multipliant par 0,49, on obtient l'acidité totale exprimée en SO^4H^2 .

D'autre part, 10 cc. du même vin sont placés dans un vase en verre cylindrique et plat, ayant environ 1 centimètre ou 1 centimètre et demi de hauteur, sur 7 à 8 centimètres de diamètre, et abandonnés sous une cloche, en présence d'acide sulfurique à 66°, jusqu'à dessiccation complète, ce qui est obtenu en 4 à 5 jours, si la cloche est bien fermée et si le liquide se trouve en présence d'une grande surface d'acide sulfurique. Ce résultat étant atteint, on prend 200 cc. d'eau distillée préalablement neutralisée par la soude, en présence de la phtaléine du phénol, et on les emploie à dissoudre le résidu sec et à le faire passer dans un gobelet de verre, où l'on titre son acidité au moyen de la soude décinormale, comme il a été dit plus haut. Cette fois il ne faut plus employer qu'un volume V_1 d'alcali. La différence $V - V_1$ représente la quantité correspondant aux acides volatils, lesquels, exprimés en grammes d'acide sulfurique par litre, ont pour valeur :

$$(V - V_1) \times 0,49$$

Dosage de la glycérine.

On l'effectuera selon le procédé Laborde (1).

Dosage des sucres.

On le pratique selon le procédé indiqué par M. Rocques (2). Il y a lieu, toutefois, de faire une remarque au sujet des formules

(1) *Annales de chimie analytique*, 1899, p. 76 et 110.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1900, p. 218.

employées par cet auteur : il est plus exact de leur substituer celles proposées par Raczkowski (1), parce que, dans la première, on a pris comme pouvoir rotatoire du sucre interverti celui d'un mélange à parties égales de glucose pur et de lévulose pur, tandis que, dans la seconde, on fait intervenir le pouvoir rotatoire vrai du sucre interverti. Les différences obtenues par l'emploi des deux formules sont, d'ailleurs, minimales. Ainsi, j'ai trouvé les écarts suivants sur trois échantillons :

	FORMULE DE ROCQUES			FORMULE DE RACZKOWSKI		
	1	2	3	1	2	3
Glucose par litre.	68.9	77.4	96.3	70.7	78.8	98.6
Lévulose.....	72.1	79.6	100.7	70.7	78.8	98.6

Caractères des moûts, des vins de liqueur et des vins faits.

Pour tirer une conclusion utile des résultats obtenus précédemment, il convient d'être fixé sur les effets de la fermentation. Pour les déterminer, avec M. A. Gautier, nous avons préparé trois moûts obtenus en exprimant séparément des raisins des cépages Clairette, Carignan et Aramon. Chaque moût a été divisé en trois portions, dont chacune a servi à constituer :

1° Une mistelle, par addition d'une suffisante quantité d'alcool de vin pour porter son titre alcoolique à 15°;

2° Un vin de liqueur, en abandonnant à la fermentation jusqu'à ce que la moitié du sucre ait disparu (110 gr. 5 pour la Clairette ; 93 gr. 8 pour le Carignan ; 78 gr. pour l'Aramon), puis ajoutant assez d'alcool de vin pour amener le titre alcoolique total à 15° et assurer ainsi la conservation des sucres dans ces liquides qui ont pu voyager de Narbonne à Paris et y être conservés sans subir aucune modification ;

3° Un vin fait en laissant la fermentation s'accomplir normalement d'une façon complète et additionnant d'assez d'alcool de vin pour amener à 15° le titre alcoolique final.

(1) *Moniteur scientifique Quesneville*, 1896, p. 19.

Soumis à l'analyse, ces liquides ont fourni les résultats suivants :

PAR LITRE	CLAIRETTE			ARAMON			CARIGNAN		
	Mistelle	Vin de liqueur	Vin fait	Mistelle	Vin de liqueur	Vin fait	Mistelle	Vin de liqueur	Vin fait
Azote total.....	0.155	0.089	0.052	0.133	0.106	0.071	0.196	0.113	0.102
» albuminoïde	0.023	—	0.020	0.0336	—	0.028	0.040	—	0.043
» volatil....	0.0046	0.0017	0.0012	0.0415	0.005	0.0038	0.027	0.018	0.017
» ammoniacal.	0.0024	0.0003	0.0003	0.0396	0.0016	0.0018	0.022	0.004	0.0022
Acidité volatile (en SO ⁴ H ²).....	0.000	0.260	—	0.060	0.170	—	0.030	0.210	—
Glycérine.....	0.331	5.15	10.04	0.388	3.49	6.42	0.259	3.80	6.51
Acidité totale (en SO ⁴ H ²)	2.124	3.078	3.815	4.379	5.116	6.677	4.531	5.507	5.333

Comme on le voit, la fermentation a pour effet de diminuer la teneur en azote du moût. Cette diminution n'est pas due à la précipitation des matières azotées par l'alcool formé, puisque, dans tous nos liquides, il existe une même quantité d'alcool.

On peut constater que l'azote albuminoïde a peu varié du commencement à la fin de la fermentation. L'azote volatil est plus atteint, mais l'azote ammoniacal est le plus entamé. Sur 39 milligrammes que contenait la mistelle d'Aramon, on n'en retrouve que 1 milligr. 6 dans le vin de liqueur et 1 milligr. 8 dans le vin fait. Pour le Carignan, les 22 milligrammes existant au début tombent à 4 dans le vin de liqueur et à 2,2 dans le vin fait. Enfin, dans la Clairette, les 2 milligr. 4 disparaissent et ne laissent plus dans le vin de liqueur et dans le vin fait que 0 milligr. 3.

L'acidité volatile dans le vide n'a jamais atteint 0 gr. 1 pour les mistelles ; elle s'est élevée progressivement à 0 gr. 270-0 gr. 180-0 gr. 220 pour les vins de liqueur ; en même temps, l'acidité totale s'est accrue dans des proportions un peu plus élevées, à cause de la formation d'acide succinique, qui est fixe.

La glycérine s'est produite d'une façon à peu près proportionnelle à la quantité d'alcool formé ; on en a toujours trouvé de petites quantités dans les moûts.

En résumé, dans un moût partiellement et normalement fermenté (vin de liqueur), ne contenant pas plus de 0 gr. 2 à 0 gr. 3

d'acidité volatile, l'azote ammoniacal n'a pas excédé 0 gr. 010. Une quantité supérieure attesterait, si la proportion d'acides volatils était inférieure à 0 gr. 1, qu'il s'agit de moût alcoolisé dit « mistelle ». Elle tendrait à prouver qu'il y aurait eu mauvaise fermentation, si l'acidité volatile était supérieure à 2 gr., ce qui serait confirmé ou infirmé par l'étude des sucres et, au besoin, par le dosage de la glycérine.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Sur la dose de sulfate de potasse contenu dans les vins de liqueur. — M. L. MATHIEU (*Bull. de l'Office des renseignements agricoles du Ministère de l'Agriculture*). — M. Mathieu, dans ce travail étendu, examine d'abord les législations française et étrangères au point de vue des doses maxima de sulfates dont elles tolèrent la présence dans les vins.

Dans le second chapitre, il étudie sommairement les modes de préparation des vins de liqueurs, en recherchant plus spécialement les causes qui font varier la dose des sulfates. Les principales de ces causes sont, en dehors, bien entendu, du plâtrage, la concentration plus ou moins grande que le moût a pu subir, la concentration du vin par consume, le soufrage, etc.

Le troisième chapitre est une discussion sur l'application d'une réglementation de la dose de sulfates dans les vins de liqueur. M. Mathieu montre quelles difficultés présente l'application de la loi du 11 juillet 1891, fixant la limite de sulfate de potasse à 2 grammes par litre, si l'on tient compte des causes qui peuvent, en dehors du plâtrage, augmenter la teneur en sulfates des vins de liqueur.

Aussi propose-t-il, pour conclure, d'apporter à la réglementation actuelle les modifications suivantes :

1^o Pour les vins ordinaires ou pour les vins de liqueur médicinaux, limiter à 2 gr. par litre la dose de sulfate de potasse en puissance, les sulfates en puissance étant la somme des sulfates existant dans le vin et des sulfates pouvant provenir de l'oxydation de l'acide sulfureux contenu dans le vin.

2^o Pour les vins de liqueur proprement dits, limiter à 5 gr. par litre les sulfates en puissance. M. Mathieu propose aussi de limiter la dose à 4 gr., en exceptant les vins ayant plus de huit ans, pour lesquels on accorderait une tolérance de 1 gr.

3^o Pour les vins blancs légèrement doux, qui proviennent exclusivement de la fermentation de moûts non concentrés et qui peuvent être assimilés aux vins de consommation courante, limiter à 3 gr. la teneur en sulfates en puissance par litre.

Réaction microchimique de la strychnine. — M. G. DENIGÈS (*Bull. de la Soc. de pharmacie de Bordeaux*, 1903, p. 97). — Lorsqu'on traite une solution pas trop étendue (1 p. 100 au moins) d'un sel d'alcaloïde par des solutions de sels alcalins théoriquement neutres, mais présentant une alcalinité marquée vis-à-vis du tournesol ou de la phtaléine du phénol, tels que les borates, les phosphates, les méthylarsinates, etc., on obtient presque toujours un précipité qui, le plus souvent amorphe au début, prend fréquemment la forme cristallisée au bout d'un temps généralement court et s'offre sous l'aspect de groupements cristallins, caractéristiques pour un alcaloïde donné.

La brucine se présente ainsi en faisceaux angulaires, formés de fines aiguilles souvent incurvées et dont les extrémités divergent d'un centre commun ; la strychnine cristallise en longs prismes étroits, enchevêtrés ; la narcéine en gerbes ou faisceaux rappelant la tyrosine ; la narcotine, la cinchonine et la cinchonidine en sphérules radiées, en oursins, comme certains cristaux d'urate d'ammoniaque.

Ces précipités disparaissent lorsqu'on acidifie légèrement le milieu.

Les précipités ainsi obtenus sont uniquement constitués par les alcaloïdes eux-mêmes, ayant pris naissance à la faveur de l'alcalinité du milieu.

Ces faits peuvent être utilisés pour reconnaître, au microscope, un certain nombre d'alcaloïdes : en effet, une goutte d'une solution de ces produits à 1 p. 100 au moins, mise sur une lame de verre avec une goutte de borax, en solution saturée à froid, donne rapidement les cristaux spécifiques, qui peuvent être observés à un grossissement assez faible pour qu'on n'ait pas besoin de recouvrir d'une lamelle la préparation.

L'auteur a cherché si, en modifiant le mode opératoire, on ne pourrait pas rendre cette réaction plus sensible, notamment pour la strychnine.

Il a constaté que, si une solution d'un sel de strychnine, à un titre tel que l'addition de réactifs alcalins n'y fasse pas apparaître de précipité, quel que soit le temps de contact, est évaporée à siccité, et si le résidu est additionné d'une petite quantité de ces réactifs, des cristaux apparaîtront bien vite si l'on examine la préparation au microscope.

On prend une solution aqueuse de sulfate de strychnine à 0,1 p. 100. Une gouttelette de ce liquide (représentant 1/200 de milligramme de principe actif), prélevée avec l'extrémité d'une baguette de verre, est portée sur une lame de verre, en s'arrangeant de façon que le diamètre de la goutte n'excède pas 2 millimètres. En évitant que la goutte s'étale, on l'évapore à une très douce chaleur dans l'air chaud d'une petite flamme, sans dépasser 40 à 50 degrés, afin de ne pas résinifier le résidu.

On laisse refroidir complètement; puis, avec l'extrémité de la baguette de verre, on prélève une gouttelette de soude normale, et on la dépose sur le résidu, en débordant très légèrement ce dernier et le divisant dans le liquide avec la pointe très effilée d'une baguette de verre. Sans couvrir d'une lamelle, on examine [au microscope après quelques instants de contact, et l'on ne tarde pas à apercevoir des cristaux prismatiques

M. Denigès a pu ainsi déceler jusqu'à un dix-millième de milligr. de strychnine.

Les ptomaines ne donnent rien de semblable, ainsi que l'auteur s'en est assuré.

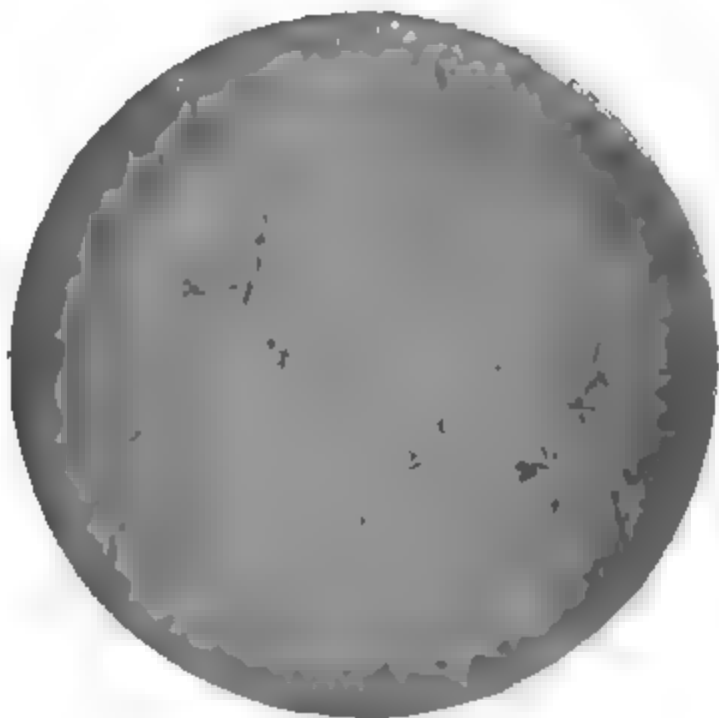
Il a pu, grâce à cette réaction, mettre la strychnine en évidence dans la teinture de noix vomique.

Pour cela, 1 cc. de cette teinture a été additionné de 4 cc. d'eau, de 5 à 6 gouttes de lessive des savonniers et de 40 cc. de chloroforme; on agite; on décante et l'on filtre le chloroforme; on agite ce dissolvant avec 1 cc. d HCl normal; on évapore sur une lamelle une goutte de cette solution, et l'on continue comme il a été dit ci-dessus; les cristaux caractéristiques s'observent au microscope, sans qu'on ait besoin de recouvrir la préparation d'une lamelle.

Lorsque, dans le mode de recherche de la strychnine qui vient d'être indiqué, la préparation se dessèche spontanément, les prismes que forme cet alcaloïde sont masqués par les gros cristaux de carbonate de soude qui ont pris naissance dans la dessiccation. Une gouttelette d'eau, ajoutée au résidu, dissout instantanément ces derniers et permet de voir très nettement la strychnine cristallisée.

Dosage de la digitaline dans les préparations officinales.— M. ECALLE (Résumé d'une communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 4 février 1903). — M. Ecalle emploie le procédé Keller, auquel il a fait subir quelques modifications.

Tout d'abord, s'il s'agit de préparations liquides de digitale,



M. Écalle les évapore, et le dosage est pratiqué sur le résidu redissous dans l'eau; il obtient ainsi une liqueur, dont le volume est porté à 150 cc.; il ajoute à cette liqueur 25 cc. d'une solution d'acétate neutre de plomb au 1/10 et il complète 200 cc.; il filtre et prélève 100 cc. de filtratum, qu'il additionne de 10 cc. d'une solution de sulfate de soude à parties égales, afin de précipiter l'excès de plomb; après vingt-quatre heures de repos, il décante 90 cc. du liquide, qui représentent $\frac{90}{200}$ du

liquide total et qu'il introduit dans une boule à décantation; il ajoute à ce liquide 2 cc. d'ammoniaque à 10 pour 100 et 30 cc. de chloroforme; il agite modérément; il décante la liqueur chloroformique, qu'il filtre sur un filtre mouillé de chloroforme; à cinq reprises différentes, il ajoute du chloroforme dans la boule, et, chaque fois, il agite et décante (si, par l'agitation, il se produit un commencement d'émulsion, il laisse reposer pendant quarante-huit heures); il réunit les liqueurs chloroformiques; il les évapore et il redissout le résidu dans 3 cc. environ de chloroforme; cette solution chloroformique est placée dans un vase en verre de Bohême taré, dans lequel M. Écalle ajoute 10 cc. d'éther sulfurique ($D=0,720$) et 70 cc. d'éther de pétrole; il agite et laisse déposer pendant vingt-quatre heures, en recouvrant le vase d'un verre de montre, afin d'éviter une trop grande évaporation du liquide; il décante aussi loin que possible, et il évapore le liquide restant, d'abord au-dessus de la vapeur d'eau, puis au bain-marie; enfin, il achève l'évaporation au moyen d'un courant d'air chaud; il met ensuite le vase dans un dessiccateur, et il pèse après refroidissement.

Pour contrôler l'exactitude de ce procédé, M. Écalle a mêlé un poids déterminé de digitaline cristallisée à une certaine quantité d'extrait de chiendent, et, après avoir fait subir au mélange les opérations ci-dessus indiquées, il a trouvé une dose de digitaline correspondant, à très peu de chose près, à la prise d'essai.

Caractérisation de la strychnine par le réactif de Wenzell. — M. GUÉRIN (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 juin 1903). — Le réactif de Wenzell (1 partie de permanganate de potasse avec 100 parties de SO^4H^2) est employé pour identifier la strychnine, mais la coloration violette qu'il donne se produit aussi avec les tartrates, les citrates, les sulfocyanures et avec les matières organiques.

Il est préférable de recourir aux réactifs de Mandelin ou de Kundrat (vanadate d'ammoniaque et acide sulfurique) ou encore à la solution sulfurique d'oxyde de cérium, préconisée par Sonnenschein.

Quant au bichromate de potasse additionné de SO^4H^2 , il ne donne rien avec les sulfocyanures ; au contact des citrates et des tartrates, il donne une coloration verte, qui ne peut être confondue avec la coloration violette très intense que produit la strychnine.

Différenciation des mistelles et des vins de liqueur. — M. CH. BLAREZ (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 6 juillet 1903). — M. Halphen a proposé de différencier les mistelles et les vins doux en se basant sur les variations de l'acidité volatile et totale, sur les variations des composés azotés, sur la nature des sucres et sur les variations dans la teneur en glycérine, variations qui sont corrélatives de la fermentation des jus sucrés (1). M. Blarez appelle l'attention des chimistes sur les déductions qu'on peut tirer de la détermination des acides solubles dans l'éther. Ces acides sont l'acide malique, qui se trouve en petite quantité dans les raisins bien mûrs avec lesquels on fait les mistelles, et l'acide succinique, qui se forme pendant la fermentation alcoolique du moût. Donc, un moût de raisin étant donné, qu'il soit alcoolisé par addition d'alcool ou non, si l'on dose les acides solubles dans l'éther qu'il renferme, on ne trouve guère que l'acide malique. Si ce moût a subi une fermentation plus ou moins avancée, on trouve, en plus de l'acide malique préexistant, de l'acide malique engendré pendant la fermentation, plus quelques autres acides partiellement solubles dans l'éther.

Pour déterminer l'acidité soluble dans l'éther, M. Blarez opère de la manière suivante : il prend 25 cc. du liquide à essayer (vin ou mistelle), qu'il réduit à 10 cc. par évaporation au bain-marie ; il épuise à cinq reprises différentes par 25 cc. d'éther ; les liqueurs éthérées sont réunies et évaporées ; le résidu, dissous dans un peu d'eau distillée, est titré avec la soude décinormale en présence de la phénolphtaléine.

Par ce procédé, M. Blarez a dosé les liquides suivants, dans lesquels il a trouvé les quantités d'acides solubles dans l'éther ci-dessous indiquées, ces quantités étant exprimées en acide sulfurique monohydraté :

Mistelle (1900).....	0 gr. 264	par litre
— (1901).....	0 gr. 333	—
— (1902).....	0 gr. 215	—
Vin blanc d'Algérie sec (1902)..	0 gr. 9996	—
— de la Gironde (1900).	0 gr. 882	—
— — (1902).	4 gr. 100	—
Vin de Xérès très vieux.....	0 gr. 820	—
Vin d'Alicante très doux.....	0 gr. 920	—

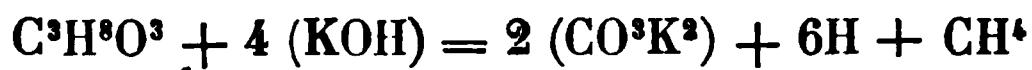
(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 246 et 291.

Ces chiffres montrent que les mistelles renferment des proportions d'acides solubles dans l'éther trois fois moins considérables que celles contenues dans les autres vins.

Nouveau procédé de dosage de la glycérine. —

M. BUISINE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 18 mai 1903). — Lorsqu'on chauffe à 250 degrés un mélange de glycérine, d'hydrate de potasse et de chaux potassée, il se forme de l'acétate de potasse, du formiate de potasse et de l'hydrogène ; à 280 degrés, le même mélange donne de l'acétate de potasse, de l'oxalate de potasse et de l'hydrogène ; à 320 degrés, de l'acétate de potasse, du carbonate de potasse et de l'hydrogène ; à 350 degrés, du carbonate de potasse, de l'hydrogène et du méthane.

Cette dernière réaction peut se formuler de la manière suivante :



Cette formule montre que, pour 1 gr. de glycérine, on obtient 725 cc. d'hydrogène et 242 cc. de méthane, soit un volume gazeux total de 967 cc. à 0 degré et à la pression 0 mètre 76.

C'est cette réaction qu'utilise M. Buisine pour doser la glycérine ; il prend 0 gr. 20 ou 0 gr. 50 de glycérine, qu'il mélange intimement avec 4 à 5 gr. d'hydrate de potasse ; il ajoute de 15 à 20 gr. de chaux potassée en poudre ; il introduit le mélange dans un ballon qui est mis en communication avec un réservoir à gaz ; il chauffe le ballon au bain de mercure jusqu'à 350 degrés ; la réaction est terminée au bout d'une heure ; il ne reste plus qu'à lire le volume de gaz obtenu et à faire le calcul, sachant que 1 gr. de glycérine donne 967 cc. de gaz.

M. Buisine a dosé la glycérine dans quatre échantillons, et il a obtenu les résultats suivants, qui diffèrent peu de ceux que lui a donnés le dosage de la triacétine :

	Dosage à la triacétine		Dosage à la chaux potassée.
Glycérine cristallisable	99.48 p. 100		99.85 p. 100
Glycérine blonde	98.14	—	98.80
Glycérine de stéarinerie à 28°. . .	89 10	—	89.62
Glycérine de savonnerie. . . .	67.32	—	68.24

Réaction d'identité de la cryogénine. — M. MANSEAU (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mars 1903). — On a déjà indiqué plusieurs réactions d'identité de la cryogénine ou benzamido semicarbazide (réduction de la liqueur de Fehling, formation du miroir d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal, précipité d'or métallique et coloration bleue avec une solution de

chlorure d'or, coloration rouge, puis verte avec le sulfate de cuivre, coloration or avec le sulfate acide de mercure de M. Denigès). M. Manseau a trouvé une réaction nouvelle : si l'on prend une parcelle de cryogénine et qu'on la chauffe dans un tube avec 1 ou 2 cc. d'eau oxygénée, il se produit une coloration bouton d'or, qui passe au jaune-rougeâtre et même au rouge, suivant la quantité de cryogénine mise en expérience.

Cette réaction permet de caractériser la cryogénine en solution aqueuse, bien qu'elle soit à peine soluble dans l'eau.

Nouvelles réactions colorées de la cryogénine. —

M. BARRAL (*Bulletin de pharmacie de Lyon* de mai 1903). —

M. Barral a observé les réactions suivantes, que donne la cryogénine avec certains réactifs : au contact de SO^3H^2 formolé, il se produit une coloration rouge violacé, avec fluorescence verte plus ou moins prononcée.

AzO^3H fumant dissout la cryogénine ; en ajoutant de l'eau, on obtient une coloration rouge foncé, avec précipité brun.

Avec l'eau oxygénée et quelques gouttes de SO^3H^2 , il se produit une coloration jaune-orangé, qui passe au brun.

Le bioxyde de sodium donne une coloration jaune, qui passe au rouge avec HCl .

Avec le persulfate de soude, on obtient une coloration rouge-orangé, qui devient rouge-sang.

Le réactif Mandelin (solution sulfurique de vanadate d'ammoniaque) donne une coloration rouge-orangé, qui devient rouge-groseille, puis rouge-carmin.

L'eau bromée et l'hypobromite de soude produisent un précipité jaune-orangé.

Avec le réactif Froehde (sulfomolybdate de soude), la cryogénine donne une coloration rose, qui devient rouge ; en chauffant, la coloration rouge passe au vert-olive ou au vert-émeraude.

Le réactif de diazotation d'Ehrlich, chauffé avec une solution de cryogénine, produit une coloration rouge-orangé.

Analyse d'un liquide provenant d'un kyste du pancréas. — MM. ALAY et RISPAL (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} avril 1903). — Le liquide examiné par MM. Alay et Rispal provenait d'un kyste développé aux dépens de la queue du pancréas d'une femme de trente-cinq ans. Ce kyste contenait plus de deux litres d'un liquide trouble, visqueux, jaune-verdâtre, sans odeur, moussant par agitation et ne se coagulant pas ; densité = 1.041 ; réaction alcaline.

L'analyse de ce liquide a donné les résultats suivants, qui montrent qu'il diffère du suc pancréatique normal ; ce liquide

est pauvre en albumine et en urée, mais il contient une forte proportion d'albumine acéto-soluble qui ne se trouve pas ordinairement dans les sérosités ; enfin, il renferme une quantité appréciable d'acétone.

Matières	sérine.....	5 gr. 1
albuminoïdes	globuline.....	0 gr. 6
totales	albumine acéto-soluble...	3 gr. 0
8 gr. 7	peptone.....	néant
Chlorures (en chlorure de sodium).....		5 gr. 8
Acide phosphorique.....		0 gr. 16
Sulfates.....		traces
Chaux et magnésie.....		0 gr. 05
Urée.....		0 gr. 14
Graisse et cholestérine.....		0 gr. 16
Glucose.....		néant
Acide urique.....		traces
Acétone.....		0 gr. 05

Les cendres contiennent du fer et des traces de cuivre.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'acide azotique par la méthode de Schloesing en présence de matières organiques. —

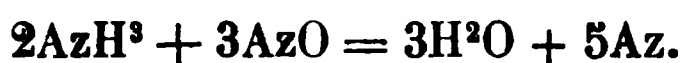
MM. P. LIECHTI et E. RITTER (*Zeits. für analytische Chemie*, 1903, p. 205). — Les auteurs utilisent, comme flacon de réaction, un ballon de 100 cc., et, si les quantités d'azote nitrique à doser sont très minimes, cette contenance est encore diminuée ; le tube à dégagement a 2 à 3 millimètres de diamètre ; le tube à entonnoir est fermé par une pince.

Le gaz est recueilli sur le mercure, parce que la lessive de soude proposée dans le même but est très difficile à priver convenablement d'air et qu'elle dissout toujours aussi une petite quantité de bioxyde d'azote.

Pour vérifier la composition du gaz mesuré, on l'absorbe par le sulfite de soude en solution alcaline, mais, même en opérant avec du nitrate pur, il y a toujours une faible quantité de gaz qui n'est pas absorbé ; ce résidu est, du reste, inférieur à 0 cc. 1 et peut être négligé, car l'erreur correspondante est insignifiante. Au lieu de mesurer le volume de gaz dégagé, on peut oxyder celui-ci et prendre le titre de la solution obtenue ; pour cette opération, les auteurs donnent, comme Schloesing du reste, la préférence à l'oxygène, mais la détermination titrimétrique fournit, en général, des résultats un peu faibles ; cela tient à ce

qué, dans le procédé Schloësing, on ne peut, malgré toutes les précautions, chasser l'air complètement. En outre, Kreusler a constaté que l'oxydation par l'oxygène libre n'est jamais absolument parfaite ; il se forme toujours un peu d'acide nitreux ; les nitrites normaux ayant une réaction alcaline, on emploie moins de liqueur titrée, ce qui correspond à un résultat plus faible en AzO^3H . Pour atteindre une plus grande exactitude, il faut faire, avec les réactifs contenus dans le ballon, une opération avec très peu de solution de nitrate ; de cette façon, l'appareil est entièrement purgé d'air.

La présence de sels ammoniacaux n'a pas d'influence sur le résultat, et les auteurs n'ont pas pu constater, dans les conditions du dosage, la réaction indiquée par Pfeiffer et Thurmann :



La présence de l'urée est également sans influence.

Pour doser les nitrates dans la terre, on épuise celle-ci par l'eau ; le filtratum est rendu alcalin et concentré pour servir au dosage.

Le dosage des nitrates dans l'urine ne peut se faire directement sur celle-ci, par suite des mousses qui se produisent quand on chauffe l'urine avec les réactifs. Lorsqu'il s'agit d'urine humaine, on peut opérer comme suit : on évapore à consistance de sirop ; on épuise celui-ci par l'alcool à 50 degrés, et l'on dose l'azote nitrique sur l'extrait. On peut encore éviter la formation des mousses en évaporant au bain-marie une quantité déterminée d'urine, additionnée d'un peu de potasse caustique ; le résidu est chauffé pendant deux heures à 150-160 degrés, puis repris par l'eau pour servir au dosage. Lorsqu'il s'agit d'urine de vache, il faut procéder de la manière suivante, en raison de la présence de l'acide hippurique, qui gêne la réaction en produisant des soubresauts violents ; une assez grande quantité d'urine, est concentrée au bain-marie, après addition de potasse ; lorsque le volume est diminué de moitié, on ajoute du sous-acétate de plomb jusqu'à cessation du précipité ; on filtre ; on lave le précipité, et, dans le filtratum, on sépare le plomb par l'ammoniaque ; on filtre ; on lave, et le nouveau filtratum est évaporé et concentré. Le même procédé sert pour l'analyse du jus de fumier et est également applicable à l'urine humaine.

Pour être certain de chasser tout le bioxyde d'azote, il faut, dans le cas des urines, pousser la concentration beaucoup plus loin que pour les autres substances ; il faut chauffer le ballon jusqu'à l'apparition de fumées blanches.

Les auteurs concluent que la méthode de Schloësing donne des résultats très exacts, même en présence de substances organiques ; c'est, du reste, pour le dosage de l'azote nitrique dans ces conditions que son auteur l'avait instituée, puisqu'il l'appliquait à ses recherches sur la composition des tabacs. E. S.

Analyse des chlorures de chaux. — M. D. DE PAEPE. (*Communication faite à la séance de la section de Bruxelles de l'Association belge des chimistes du 21 janvier 1903*). — L'auteur a fait des essais pour se rendre compte de la valeur des méthodes de dosage des diverses formes sous lesquelles le chlore se présente dans les chlorures décolorants.

Il a constaté que le dosage du chlore actif d'un chlorure décolorant ne peut pratiquement se faire par l'emploi *direct* de la liqueur d'hyposulfite. La méthode Bunsen (consistant à déplacer le chlore par HCl et à recueillir ce chlore dans une solution d'iodure de potassium, dans laquelle on titre ultérieurement l'iode par la liqueur d'hyposulfite) est exacte, *quoiqu'elle dose aussi le chlorate*. Mais le titre à l'hyposulfite sur le lait de chlorure de chaux lui-même, préalablement additionné d'iodure de potassium et acidifié, donne toujours des résultats trop forts. De plus, cette erreur varie considérablement suivant les conditions (acidité, concentration, etc.).

Dosage du chlore actif. — L'auteur conseille d'employer la méthode de Pénot, par la liqueur d'arsénite de soude alcaline, qui donne des résultats extrêmement précis et concordants. Le plus sûr moyen est d'ajouter à la prise d'échantillon du lait de chlorure de chaux (50 cc. d'un lait homogène obtenu en délayant 7 gr. 1 de chlorure de chaux dans 1 litre) un excès de liqueur arsenicale, puis de titrer en retour avec la liqueur d'iode.

On fait un premier essai à la touche, en employant du papier ioduré, et l'on ajoute la liqueur arsenicale cc. par cc.; on a ainsi la teneur approximative en chlore actif. On fait alors un second essai, en ajoutant d'abord un excès de liqueur arsenicale et en revenant à la coloration jaune paille faible par la liqueur d'iode.

L'auteur a constaté qu'il était important que ce titre fût exact pour l'obtention d'une exactitude analogue dans le dosage du Cl total (Cl actif, Cl du chlorure) et du Cl du *chlorate*; en effet, l'ébullition, même très prolongée, avec un excès d'ammoniaque est absolument inefficace pour chasser les dernières traces de Cl actif, qui viennent gêner, sinon empêcher, les deux autres dosages.

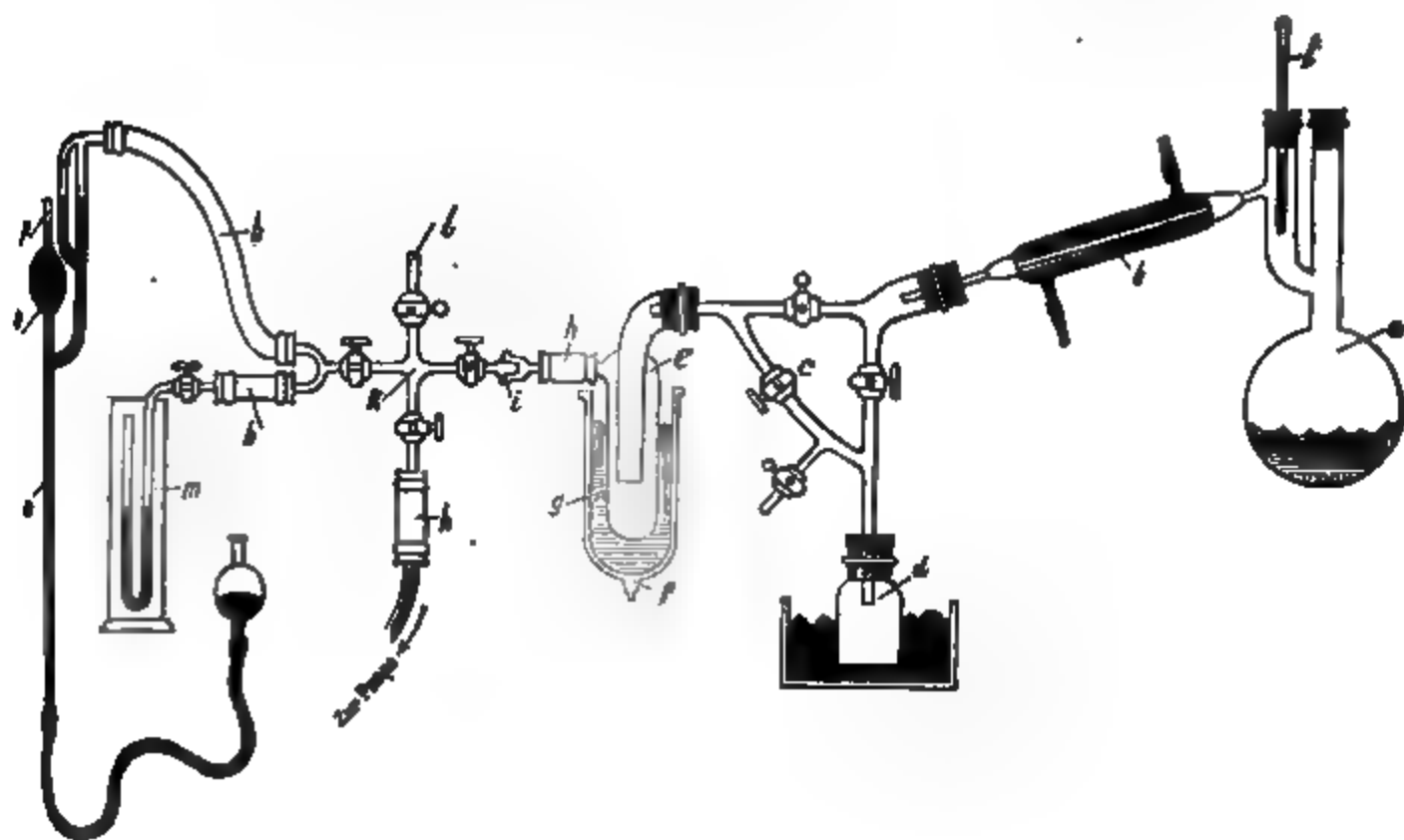
Dosage du chlore total. — On prélève 50 cc. du lait homogène de chlorure à 7 gr. 1 par litre; on ajoute *exactement* le nombre de cc. de liqueur arsenicale nécessaire pour saturer Cl actif; après agitation, on rend la liqueur légèrement acide par AzO^3H ; on neutralise par le carbonate de chaux; on ajoute quelques très petits cristaux de bichromate de potasse, et l'on titre au moyen de la liqueur argentique *décinormale*. Le nombre de cc. de liqueur employée représentent directement la quantité de Cl total p. 100.

Dosage du chlore du chlorate. — On prélève 50 cc. du lait de chlorure de chaux à 7 gr. 1 p. 1000; on neutralise *exactement* le chlore

actif comme ci-dessus ; après agitation, on ajoute 10 cc. d'une solution contenant 50 gr. de sulfate de fer et 50 gr. de SO^4H^2 par litre ; on fait bouillir pendant cinq minutes, et l'on titre en retour à l'aide d'une solution *décimale* de permanganate de potasse. Soit T' le nombre de cc. de permanganate employés.

On établit ensuite exactement le titre de la solution ferreuse. Soit T le nombre de cc de permanganate qu'exigent 10 cc. de cette solution. Chaque cc. de solution $N/10$ de permanganate correspond à 0 gr. 0005917 de chlore à l'état de chlorate, et, par conséquent, la quantité de chlore contenue à l'état de chlorate dans la prise d'échantillon sera égale à $T - T' \times 0,0005917$.

Appareil pour la distillation dans le vide. — MM. E. FISCHER et C. HARRIES (*Les Nouveautés chimiques* de 1903, par Poulenc, suivant *Chemisches Repertorium*, n° 22, p. 193, 1902. Supplément à la *Chemiker Zeitung*, n° 64). — Les difficultés nombreuses que Fischer et Harries ont eues avec les appareils à dis-



tiller dans le vide de Krafft et Kalbaum ont conduit les auteurs à employer le dispositif représenté par la figure ci-dessus. Ils emploient : 1° pour faire le vide, une pompe très forte, capable de faire le vide dans un espace de plusieurs litres en dix minutes et sous 0 mm. 15 de pression ; 2° l'air liquide comme moyen de réfrigération pour un récipient où viennent se condenser la majeure partie des gaz, l'ammoniaque, l'acide carbonique, l'éthy-

lène, etc. On a pu distiller ainsi, sans difficulté, de grandes quantités de liquide et même des substances solides sous une pression de 1 millimètre. Les diverses parties de l'appareil sont comme suit : *a* est le ballon à distiller, chauffé au bain d'huile ; les vapeurs qui se dégagent de celui-ci se rendent dans un tube latéral contenant le thermomètre *t* et des perles de verre ; ce tube, pendant l'opération, est entouré de coton ou d'amiante, pour éviter le refroidissement par l'air ambiant. Un réfrigérant *b* fait suite au ballon ; de l'eau froide y circule, lorsqu'on distille des substances à point d'ébullition élevé ; on emploie une solution de chlorure de calcium refroidie, lorsqu'au contraire les substances bouillent à basse température. Le dispositif *c* à quatre robinets de verre permet d'enlever le vase *d*, sans qu'il soit nécessaire d'arrêter le vide ; le tube *e*, qui est très large, afin d'éviter les obstructions, sert à condenser les vapeurs et les gaz légers ; il est plongé dans un récipient de Dewar *f*, rempli d'air liquide *g*. Le système *k*, à quatre robinets, permet de relier le tout avec la pompe à air ou avec le manomètre *m* et *n* ; le quatrième robinet *l* permet la rentrée de l'air.

Recherche et dosage de l'acide sulfurique dans le cuir. — M. ED. NIHOUL, directeur de l'Ecole de tannerie de Liège (D'après le *Bulletin de la Soc. chim.* du Nord de la France). — Il est utile de doser principalement SO^4H^2 libre, qui est employé pour obtenir un gonflement forcé de la peau pendant la basserie.

Parmi les méthodes d'analyse employées, on peut citer celles de Balland et Maljean et celle de Procter et Searle.

La méthode de Balland et Maljean consiste à faire deux essais. Dans le premier, on dose SO^4H^2 total ; dans le second, on dose SO^4H^2 combiné ; par différence, on obtient SO^4H^2 libre. On procède comme suit :

La première prise d'échantillon est arrosée d'une solution de carbonate de soude à 1 p. 100 ; le tout est évaporé, séché et calciné ; les cendres sont reprises par AzO^3H , et, dans la solution filtrée, on dose SO^4H^2 total par la méthode ordinaire.

La seconde prise d'essai est simplement calcinée, sans addition de carbonate de soude ; le résidu est ensuite traité absolument de la même façon que dans le cas précédent ; on obtient ainsi SO^4H^2 combiné.

La méthode serait excellente, quoique longue, s'il était exact que l'acide sulfurique ou plutôt les composés sulfurés qui s'échappent pendant la calcination du produit proviennent uniquement de SO^4H^2 libre. Or il n'y a pas que SO^4H^2 libre qui disparaisse dans cette opération, mais aussi les composés oxygénés du soufre qui proviennent de la combustion des matières organiques sulfurées que renferme le cuir. Des cuirs absolument

exempts de SO^4H^2 libre, analysés par cette méthode, ont donné des teneurs en acide anhydre variant de 0,1 à 0,2 p. 100.

Ce procédé, qui est encore le plus exact des procédés connus, est donc défectueux. Il est vrai que Paessler et Sluyter ont cherché à remédier à ce défaut en calculant un coefficient de correction basé sur un certain nombre d'analyses de cuirs qu'on savait préparés sans SO^4H^2 . Ils donnent, comme coefficient moyen de correction, le chiffre de 0,17 p. 100 d'acide libre, calculé sur le cuir sec. Suivant M. Nihoul, ce coefficient est encore trop faible, car il ne tient pas assez compte de la réduction partielle de SO^4H^2 par les matières organiques, pendant la calcination. Le travail de Wünsch signale également cette cause d'erreur. Enfin, au dernier Congrès de l'Association internationale des chimistes des industries du cuir, tenu à Liège au mois d'août 1904, on a décidé, après discussion de la question, de soumettre les méthodes à un nouvel examen avant de se prononcer sur leur valeur réelle.

Parmi les autres méthodes employées pour la recherche de SO^4H^2 libre, celle qui semble la plus simple est la méthode de Procter et Searle. Les auteurs opèrent comme suit :

On pèse 3 gr. de cuir, qu'on introduit dans une capsule en platine d'environ 100 cc. de capacité ; on les imbibe d'un excès de solution normale décime de carbonate de soude, soit 20 cc ; on évapore le liquide ; on dessèche le résidu, puis on le calcine sur la lampe de Bunsen à la température du rouge naissant, en prenant toutes les précautions pour empêcher l'introduction du soufre provenant du gaz de l'éclairage ou bien en calcinant à la lampe de Barthel ; lorsque les produits organiques sont détruits, on laisse refroidir, puis on ajoute 30 cc. de solution normale décime d' HCl , et l'on chauffe jusqu'à dissolution aussi complète que possible du produit, ce qui dure de 5 à 10 minutes. La solution filtrée, si c'est nécessaire, est titrée au moyen de la solution normale décime de carbonate de soude, en employant le méthylorange comme indicateur. Par différence, on connaît la quantité de soude employée à la saturation de SO^4H^2 libre.

Malheureusement, ici encore il existe une cause d'erreur provenant de l'alcalinité des cendres du cuir. Fait bizarre, en effet, le Dr Paessler a trouvé de l'alcalinité à des cendres de cuirs renfermant manifestement SO^4H^2 libre, ce qui, d'après cet auteur, serait dû à des composés organiques de chaux qui ne seraient pas décomposés par SO^4H^2 . Toutefois, le défaut semble facile à faire disparaître : il suffirait de doser cette alcalinité sur une prise d'essai séparée. Néanmoins, le Dr Paessler a trouvé, au moyen de ce procédé, des résultats assez discordants, sans parvenir à distinguer la cause des erreurs produites.

Comme on le voit, il serait difficile, dans l'état actuel des choses, de procéder à la recherche de SO^4H^2 avec chance de réussite complète. C'est pour cette raison qu'il serait prudent,

dans les cahiers des charges, de donner une certaine latitude concernant la teneur en SO^4H^2 . Il est, d'ailleurs, prouvé par la pratique que de petites quantités de SO^4H^2 n'ont aucune influence sur la conservation du cuir.

M. Ferdinand Jean avait fait quelques essais dans une autre voie. Il avait essayé d'extraire SO^4H^2 libre absorbé par le cuir en se servant de l'alcool. Malheureusement l'extraction est loin d'être complète. Toutefois, il y aurait peut-être lieu de faire de nouveaux essais dans cette direction, qui semblerait éliminer la question du soufre organique renfermé dans le cuir.

Détermination électrolytique de petites quantités d'arsenic, principalement dans les produits de brasserie. — M. T. E. THORPE (*Chemical News*, 1903, II, p. 7). — Une méthode électrolytique pour la recherche de l'arsenic paraît avoir été imaginée en premier lieu par feu le professeur Bloxam (*Quart. Journ. Chem. Soc.*, 1861, XIII, p. 12 et 338), mais, dans sa forme originale, elle présentait plusieurs inconvénients, qui ont empêché qu'elle fût employée par les chimistes. Ce procédé a été soigneusement examiné dans le *Government Laboratory*, et la description qui est donnée dans la présente communication est d'une application aisée et peut donner des résultats dignes de confiance.

L'essai peut être appliqué au malt et à ses succédanés, aux moûts, à la bière, aux levûres, etc.

Les avantages de la méthode électrolytique sont les suivants :

1° Il supprime l'emploi du zinc.

2° Il est simple dans son exécution et d'un contrôle parfait ; employé dans les mêmes conditions, les résultats obtenus par divers opérateurs sont strictement identiques, l'emploi d'un fort courant de bonne régularité donnant un dégagement de gaz pratiquement constant et uniforme.

3° La totalité de la solution à essayer au point de vue de l'arsenic peut être ajoutée à l'appareil en une seule fois ; de cette façon, pendant toute la durée de l'essai, l'arsenic est sous l'influence de l'hydrogène naissant.

4° Il a été établi que la totalité de l'arsenic présent dans le liquide essayé est dégagée à l'état d'hydrogène arsénié pendant les trente minutes que doit durer l'essai. La nature des substances auxquelles l'arsenic est associé n'exerce aucune influence sur la formation ou le dégagement de l'hydrogène arsénié. Les extraits aqueux de malt et de houblon peuvent être ajoutés directement à l'appareil électrolytique, sans destruction préalable de la matière organique, destruction qui est nécessaire avec le procédé au zinc et à l'acide.

5° Les dépôts obtenus sont plus uniformes comme caractères

que ceux fournis par la méthode au zinc et à l'acide et permettent, en outre, une comparaison quantitative plus exacte.

6° Le procédé permet une exécution simultanée d'un certain nombre d'essais d'arsenic.

Les inconvénients de la méthode sont :

1° Le prix initial de l'appareil, si on le compare avec le prix de l'appareil employé pour le procédé au zinc et à l'acide.

2° Le procédé ne peut être appliqué que lorsqu'on possède un courant électrique d'une intensité suffisante.

H. C.

Essai des solutions de cyanures. — M. A. CHIDDEY (*Eng. and Min. Jour.* 1903, p. 473). — L'auteur préconise le moyen suivant pour faire l'essai rapide des solutions de cyanure de potassium pour or et argent. Ces solutions proviennent du traitement des minerais aurifères par le cyanure de potassium.

On met dans une capsule de porcelaine 150 à 200 cc. de la solution à essayer; on ajoute 10 cc. d'une solution à 10 p. 100 d'acétate de plomb, puis 4 gr. de zinc en tournure; on fait bouillir pendant une minute, puis on ajoute 20 cc. d'HCl.

Lorsque la réaction est terminée, on lave à l'eau distillée le plomb spongieux obtenu, qu'on place dans un morceau de papier à filtrer, on l'écrase, de façon à en former un culot compact et on l'introduit dans une coupelle chaude; à l'entrée de la moufle, on place un morceau de bois sec, qu'on enflamme au moment où l'on introduit l'éponge de plomb. La flamme doit remplir la moufle. L'opération dure 25 minutes.

Pour les solutions ne contenant que très peu d'or, il sera bon d'ajouter, au préalable, une quantité connue de nitrate d'argent dissoute dans du cyanure de potassium, de façon à englober les petites quantités d'or contenues dans la prise d'essai.

P. T.

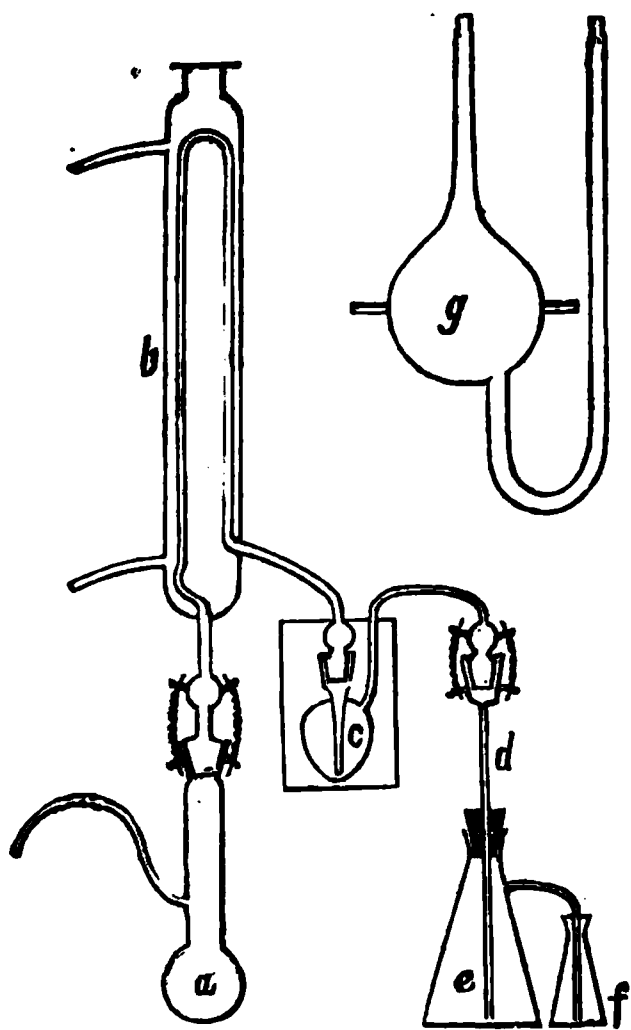
Appareil pour le dosage de la glycérine. — MM. S. ZEISEL et R. FANTO (*Chemiker Centralblatt*, 1902, p. 1424; suivant *Les Nouveautés chimiques de Poulenc*). — Nous avons déjà décrit ici (1) le principe sur lequel MM. Zeisel et Fanto ont basé leur procédé de dosage.

L'appareil imaginé par les auteurs, pour effectuer cette opération, est représenté ci-contre; il se compose des parties suivantes: *a* est un petit ballon de 40 cc. de capacité, possédant un tube latéral servant à amener un courant de CO²; *b* est un manchon d'eau tiède, mis en communication, par son tube d'écoulement inférieur, avec le tube recourbé de l'appareil chauffeur d'Ehr-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 35.

mann *g*, et par son ajutage supérieur avec l'autre ouverture de ce dernier appareil ; *c* est un compteur de gouttes, rempli au tiers avec de l'eau tenant en suspension du phosphore rouge ou une solution d'arsénite de potasse. Ce dernier récipient repose dans un becherglass rempli d'eau ; *e* et *f* sont deux petites fioles d'Erlenmeyer, portant un trait de jauge, la première à 45 cc., la seconde à 5 cc.

Le manchon à eau tiède est rempli d'eau par son extrémité



supérieure, après qu'il a été réuni avec l'appareil chauffeur d'Erhmann ; le niveau de l'eau doit recouvrir la courbure du tube intérieur ; sous l'appareil chauffeur, on place une flamme, réglée de telle sorte que la température de l'eau du manchon soit d'environ 60 degrés ; on place une seconde flamme sous le récipient dans lequel est placé le flacon *c*, dans lequel la température doit être également maintenue vers 60 degrés ; les deux fioles *e* et *f* sont remplies jusqu'au trait de jauge avec une solution d'azotate d'argent ; le courant de CO^2 qui traverse l'appareil est fourni par un appareil de Kipp et passe

préalablement, à raison de trois bulles par seconde, dans un laveur contenant du carbonate de sodium.

Le poids de glycérine employé ou la solution contenant ce corps doit être pris de façon à ne pas obtenir plus de 0 gr. 40 d'iodure d'argent.

On place ensuite, dans le même petit ballon *a*, un morceau de pierre ponce, puis 15 cc. d'une solution titrée d'acide iodhydrique ; on réunit ce ballon avec le tube intérieur du manchon *b* et avec l'appareil à CO^2 . Si la substance à analyser est anhydre, l'acide iodhydrique employé doit avoir une densité de 1,7 ; dans le cas contraire, il faut employer un acide de densité 1,9. Le petit ballon est chauffé avec un bain de glycérine, dont le niveau doit être le même que celui du liquide contenu dans le ballon, et la température doit être assez élevée pour faire bouillir faiblement le mélange.

Peu de temps après le commencement de l'ébullition, il se forme, à l'extrémité inférieure du tube de dégagement, un dépôt jaunâtre à l'extérieur, brunâtre à l'intérieur. Un peu plus tard, la solution d'argent se trouble dans le premier récipient, et il se précipite une combinaison blanche et cristalline d'iodure

d'argent et de nitrate d'argent. Cette combinaison se colore souvent en jaune, par suite d'une transformation partielle en iodure d'argent, surtout si le dégagement d'iodure d'isopropyle est assez important. A la fin, le liquide s'éclaircit au-dessus du précipité, malgré le courant de CO_2 qui le traverse.

Lorsque l'opération est terminée, on fait passer le précipité et la solution dans un bécher de 600 cc.; on ajoute de l'eau, de façon à avoir un volume de 450 cc., puis 10 à 15 gouttes d' AzO^3H étendu; on chauffe au bain-marie, et, après refroidissement, on opère par les méthodes habituelles la détermination de l'iodure d'argent formé.

Recherche de l'huile de coton dans l'huile d'olive au moyen de la réaction de Becchi. — M. TOLMAN (*Journ. of amer. chem. Soc.*). — L'auteur, ayant examiné un grand nombre d'échantillons d'huile d'olive, a constaté que la plupart donnaient une coloration brune lorsqu'on les soumettait à l'essai de Becchi.

On sait que Pearman et Moor, puis Wesson, ont, pour éviter cette cause d'erreur, conseillé de modifier cet essai de la manière suivante : on dissout 2 gr. de nitrate d'argent dans 200 cc. d'alcool à 95°; on ajoute 40 cc. d'éther et deux gouttes d' AzO^3H ; on mélange dans un tube à essais 10 cc. d'huile, 10 cc. d'alcool amylique et 5 cc. du réactif, et l'on chauffe pendant 10 minutes au bain-marie bouillant; on observe une coloration brune et un dépôt d'argent réduit, s'il y a de l'huile de coton.

L'auteur a traité ainsi quelques huiles particulièrement rances, et il a obtenu une coloration, sans que les caractères physiques ou chimiques, pas plus que la réaction de Halphen, aient dénoté la présence de l'huile de coton.

L'auteur a aussi essayé, comme cela a été recommandé, de chauffer l'huile pendant une heure à 100 degrés, mais cela affaiblit la réaction de l'huile de coton; aussi ce mode opératoire n'a pas paru satisfaisant.

Wesson a conseillé de traiter par 2 p. 200 d' AzO^3H pour épurer l'huile, mais ce procédé n'a pas paru efficace à l'auteur, car un certain nombre d'huiles, bien qu'exemptes d'huile de coton, ont, malgré ce traitement, donné la réaction de Becchi.

L'emploi d'une solution alcaline étendue est bon, mais présente l'inconvénient d'émulsionner l'huile et d'en rendre la séparation très lente.

Le procédé suivant, facile et rapide, a donné d'excellents résultats : ajouter, à 25 cc. d'huile, 25 cc. d'alcool à 95°; chauffer légèrement; agiter; laisser les couches se séparer; decanter autant que possible la solution alcoolique; laver le résidu avec une solution à 2 p. 100 d' AzO^3H et enfin avec de l'eau. L'huile de coton, traitée de cette manière, donne la réaction sans le

moindre affaiblissement, tandis que les huiles d'olive qui, avant ce traitement, donnaient une coloration brune foncée, ne se coloraient plus, et ne réduisaient plus les solutions d'argent. Les acides gras libres et autres produits du rancissement, cause de la coloration brune avec le réactif de Becchi, sont séparés par le traitement à l'alcool, tandis que le principe réducteur de l'huile de coton n'est pas attaqué. Ce procédé peut également être appliqué au lard et aux autres corps qu'on doit soumettre à la réaction de Becchi.

La réaction d'Halphen pour les huiles de coton. — M. UTZ (*Rev. Fett Harz Industr.*, 1902, p. 125). — On a déjà signalé que l'huile de coton perd, par le chauffage, la propriété de réagir sur le réactif d'Halphen.

D'après les essais de l'auteur, ce n'est pas à 200-250 degrés, comme il a été dit, mais déjà à la température de 170-180 degrés, maintenue pendant plusieurs heures, que l'huile de coton perd peu à peu la propriété d'être décelée par la réaction d'Halphen. De même, le réactif de Baudoin perd la propriété de déceler l'huile de sésame lorsque celle-ci a été chauffée très longuement au bain-marie. L'huile de coton, chauffée au bain-marie, même pendant 8 jours, et traitée par le noir animal, ne perd pas la propriété d'être décelée par le réactif d'Halphen. La substance qui détermine cette réaction est donc détruite uniquement par une température assez élevée.

Dosage volumétrique de l'acide urique dans l'urine. — M. le Dr A. JOLLES (*Pharmaceutische Post.*, 1903, p. 186). — Dans un vase de Bohême de 500 à 600 cc., on verse 100 cc. d'urine, si la densité de celle-ci ne dépasse pas 1,028 ou 50 cc. si l'urine est plus dense. On ajoute 10 gr. environ d'acétate d'ammonium solide ; on agite avec une baguette de verre, et l'on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque concentrée, jusqu'à ce que le liquide en dégage nettement l'odeur (on peut remplacer l'acétate d'ammoniaque et l'ammoniaque par 10 gr. de sulfate d'ammoniaque) ; on laisse déposer pendant environ 4 heures, et l'on filtre à travers un filtre de Schleicher ; le résidu qui se trouve dans le becherglas est lavé par une solution à 10 p. 100 de carbonate ammonique, et la solution est également filtrée ; on lave le précipité qui se trouve sur le filtre avec la solution de carbonate ammonique, en employant chaque fois environ 10 cc. et jusqu'à ce que le filtratum ne renferme plus de chlore ; on étend alors le précipité avec le filtre sur un verre de montre, et on le chasse avec de l'eau distillée chaude dans le vase qui a servi à la précipitation ; on ajoute 10 à 20 centigr. de magnésie calcinée pure, et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque (1/2 à 3/4 d'heure) ; on ajoute de l'eau distillée, en

lavant les parois du vase, de manière à obtenir 250 à 300 cc. de liquide, et l'on y verse 10 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,4$); on chauffe à l'ébullition et l'on oxyde avec une solution à 0,8 p. 100 de permanganate de potasse, qu'on ajoute par cc. A la fin de l'oxydation, il se précipite du bioxyde de manganèse, qui se redissout par l'ébullition, et l'on ne peut considérer l'oxydation comme terminée que lorsqu'après 20 à 25 minutes d'ébullition, il reste du bioxyde non dissous.

Lorsque l'oxydation est terminée, on concentre le contenu du vase à environ 25 cc.; on élimine le bioxyde avec un peu d'acide oxalique; on lave les parois du vase avec 25 à 30 cc. d'eau distillée, et l'on refroidit dans un courant d'eau; on place alors un papier de tournesol rouge dans le vase, et l'on ajoute en agitant de la lessive de soude à 32° Baumé par cc. à la fois et en attendant, après chaque addition, que le liquide ait repris la température normale. Aussitôt que le papier de tournesol indique une réaction alcaline, on introduit le contenu (d'un volume d'environ 60 cc.) du becherglas dans le vase à agiter (contenance 450 à 500 cc.) de l'azotomètre (1); on rince le becherglas 2 ou 3 fois avec chaque fois 8 à 10 cc. d'eau distillée, de sorte que le liquide total occupe un volume de 90 à 100 cc.

Dans le second vase en gutta percha, d'une contenance d'environ 60 cc., on verse 25 cc. de solution fraîche d'hypobromite de soude (80 gr. de soude caustique, 25 gr. de brome, eau distillée Q. S. pour un litre), et l'on dose l'azote.

On calcule d'après la formule suivante la quantité d'acide urique :

$$x = v \frac{3(b - w) 1 : 2540}{760(1 + 0,00366 t)}$$

dans laquelle x = la quantité d'acide urique en milligr.; v = le nombre de cc. d'azote; b = la pression barométrique; t = la température; w = la tension de la vapeur d'eau à cette température.

Caractérisation du lait stérilisé. — MM. DU ROI, KOEHLER et STORCH (*Biedermanns Centralblatt*, 1903, 4, p. 261). — Pour remplacer la paraphénylène-diamine, qui est d'un prix assez élevé et d'une conservation limitée, les deux premiers auteurs proposent l'iodure de potassium. On dissout dans un peu d'eau 2 à 3 gr. d'iodure, et l'on ajoute cette solution à un empois d'amidon préparé avec 2 à 3 gr. d'amidon dans 100 cc. d'eau bouillante. Pour faire l'essai, on additionne 50 cc. de lait de 1 cc. d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 1 p. 100, et l'on verse environ 3 cc. de ce mélange dans la même quantité de réactif,

(1) On peut se procurer l'azotomètre chez Karl Reichert, Vienne, VIII Bennogasse, ou chez Paul Haak, Vienne, IX, Garelligasse.

contenu dans un tube à essais. Après agitation, il se produit, avec le lait cru, une coloration bleu foncé, tandis que le lait chauffé reste blanc.

Si l'on opère sur une plus faible quantité de lait, il faut diminuer la quantité d'eau oxygénée et n'ajouter par exemple que 1 cc. de la solution à 0,25 p. 100 pour 10 cc. de lait.

La réaction est si nette, qu'en présence de 2 p. 100 de lait cru, la coloration bleue est encore nettement perceptible. On peut l'utiliser de la même manière pour le lait entier ou maigre, de même que pour le petit lait et la crème; elle n'est pas influencée par les substances oxydantes et réductrices ajoutées au lait comme agents conservateurs. La coloration bleue apparaît encore après addition à 50 cc. de lait de 10 gouttes de solution de bichromate de potasse ou de 20 gouttes de formaldéhyde. Le lait devenu acide donne encore la réaction lorsqu'il a été chauffé, mais cette cause d'erreur est éliminée en ramenant l'acidité de l'échantillon à 7° Soxhlet.

Lorsqu'on ne constate pas de réaction, on peut conclure que le lait a été chauffé à 80 degrés au minimum.

Le travail précédent a été critiqué par Storch, qui a fait remarquer qu'il avait aussi indiqué l'iodure de potassium concurremment avec la paraphénylène-diamine; l'iodure de potassium amidonné peut aussi être employé, à condition d'observer quelques précautions; il ne faut pas oublier, en effet, que la solution aqueuse d'iodure de potassium, simple ou amidonnée, peut contenir de l'iode libre, par suite d'une décomposition spontanée, et devient par suite inutilisable. On peut, il est vrai, éviter cet inconvénient en ajoutant très peu d'une solution d'hyposulfite de sodium N/10, mais ce tour de main n'est pas pratique dans les laiteries; aussi Storch rejette-t-il l'emploi de ce réactif.

Par contre, on peut, d'après lui, conserver pendant au moins un mois en bon état la solution de paraphénylène-diamine en la logeant dans des compte-gouttes en verre brun. Ce procédé est utilisé en Danemark depuis 2 ans 1/2 avec succès, et les producteurs stérilisent leur lait en dépassant légèrement la température de 80 degrés, de manière que celui-ci ne donne pas la coloration bleue.

Parmi les produits essayés pour remplacer l'iodure de potassium amidonné et la paraphénylène-diamine, l'auteur n'en a trouvé qu'un qui puisse les égaler, c'est la diméthylparaphénylène-diamine; ce corps donne au lait une belle coloration violette; il est encore plus sensible que la paraphénylène, mais il a dû être abandonné par suite de son prix élevé et de sa conservation défectueuse.

E. S.

Dosage de la théobromine dans le cacao. — M. le Dr J. DECKER (*The Analyst*). — Dans une thèse très bien étudiée,

sur le cacao et le dosage de quelques-unes des substances qu'il renferme, M. Decker, pharmacien militaire de l'armée des Indes néerlandaises, a repris plusieurs points de l'analyse des chocolats et notamment le dosage de la théobromine.

Voici comment il procède :

50 gr. de matière, finement pulvérisée, sont mélangés à 25 gr. de magnésie et 500 cc. d'eau ; on fait bouillir pendant une heure ; on filtre chaud ; on lave le résidu ; on évapore le filtratum à siccité, et l'on épuise le résidu sec avec l'alcool à 95°. Cet épuisement se fait en faisant bouillir à plusieurs reprises et filtrant les portions successives d'alcool. Le liquide alcoolique total est ensuite évaporé à un faible volume, et la théobromine cristallise par refroidissement. On peut aussi traiter le résidu sec par le chloroforme, filtrer et évaporer à siccité. Le résidu est alors de la théobromine, de couleur blanche et ne laissant pas de cendres à la calcination. La quantité qu'on obtient, par cette seconde façon d'opérer, est plus grande que dans le premier cas, car il reste toujours de l'alcaloïde dissous dans l'alcool. Des dosages effectués comparativement ont donné, par la méthode de Schmidt-Pressler ou de Dragendorff, 0,45 p. 100 de théobromine, et, par la méthode de Decker, 0,58 p. 100.

Dosage dans le chocolat et les préparations à base de cacao. — On prend 10 gr. de matière, 5 gr. de magnésie calcinée et 300 cc. d'eau ; on fait bouillir pendant une heure dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux ; on filtre à chaud et l'on exprime la masse ; on fait bouillir à nouveau le résidu avec 150 cc. d'eau pendant un quart d'heure, et l'on filtre comme ci-dessus ; le filtratum est évaporé au bain-marie, après avoir été additionné de sable lavé ; le résidu est pulvérisé et épuisé, à trois reprises différentes, par 100 cc. de chloroforme, dans une fiole d'Erlenmeyer munie d'un réfrigérant à reflux. Les solutions chloroformiques sont filtrées à chaud, et le dissolvant est récupéré par distillation. On sèche le résidu à 100 degrés pendant une demi-heure, puis on pèse. Ce résidu est un mélange d'alcaloïdes. Pour séparer la *caféine* de la *théobromine*, M. Decker emploie le benzol froid, dans lequel la théobromine est à peine soluble (1 : 100.000), tandis que la caféine s'y dissout légèrement.

Pour la recherche de la poudre de coques de cacao dans les préparations alimentaires, M. Decker propose le dosage des pentosanes et des méthylpentosanes, qui existent seulement dans les coques. D'après lui, l'augmentation du poids des cendres, pas plus que le dosage de la cellulose, ne donne d'indications exactes à ce sujet.

Succédanés du beurre de cacao. — M. POLLATSCHEK (*Chem. Rev. über Fett u. Harz-Industrie*). — L'auteur signale trois succédanés qui ont été proposés pour le beurre de cacao ; ce sont :

Un produit anglais appelé *Nucoïne*, consistant en un mélange d'huile de pépins de palme et de coco, dont le goût âcre et savonneux, par suite du mauvais raffinage, le rend assez impropre au but proposé.

Un produit suédois, désigné simplement sous le nom de *substitut du beurre de cacao*, composé de 25 à 30 p. 100 de cire du Japon et 70 à 75 p. 100 de beurre de coco raffiné. Bien que supérieur au précédent, son mauvais goût est un obstacle à sa généralisation.

Un produit français, appelé *Cacaoline*, qui est du beurre de coco, débarrassé des glycérides liquides, neutralisé et complètement désodorisé d'après le procédé de Ruffin.

Différenciation du sang humain d'avec le sang des animaux. — M. KOCKEL (*Deutsche medizinische Wochenschrift*, 1903, n° 4). — La recherche du sang humain au moyen des sérums précipitants de Uhlenhut, Wassermann, Ziemke, etc., a donné lieu à de nombreuses critiques et controverses. D'après les récentes recherches, très précises de Kockel, cette méthode n'est pas, effectivement, absolument certaine. On sait que le principe de cette méthode est le suivant: le sérum sanguin d'un animal d'épreuve, qui a reçu, pendant un temps suffisamment long, des injections sous-cutanées (ou, de préférence, des injections intra-péritonéales) de sérum de sang humain acquiert la propriété de produire, avec le sérum de sang humain, un trouble sensible. Il est, au contraire, absolument inactif vis-à-vis du sérum des autres animaux. De même, si les injections ont été pratiquées avec du sérum d'un animal, le porc par exemple, le sérum actif obtenu jouit de la propriété de précipiter le sérum de porc, et celui-ci seulement. Tels sont les principes très nets de la méthode. Malheureusement, les résultats sont moins précis. Plusieurs expérimentateurs les ont discutés. D'après les derniers essais de Kockel, dans un cas sur sept, le sérum humain s'est montré réfractaire à la précipitation, et, dans un cas sur onze, différents sérums animaux ont précipité par du sérum qui n'aurait dû être actif que vis-à-vis du sérum humain.

C. F.

Huile de foie de morue. — M. E. DOWZARD (*Pharmaceutical Journal*, 1902, I, p. 268). — L'essai à l'oléoréfactomètre des huiles de Terre-Neuve donne des nombres variant de + 42 degrés à + 44 degrés 5, tandis que, pour les huiles de Norvège, on trouve de + 44 degrés à + 48 degrés.

Ces indications peuvent servir à reconnaître l'origine d'une huile de foie de morue.

Au dessus de + 45 degrés, l'huile vient de Norvège ; au-dessous de + 43 degrés 5, c'est de l'huile de Terre-Neuve.

A. D.

Réaction permettant de distinguer l'héroïne de la morphine. — M. ZERNICH, (*Berichte der deutsche pharmaceutische Gesellschaft*, 1903, p. 65). — L'héroïne, qui est l'éther diacétique de la morphine, ne donne pas de coloration bleue avec le perchlorure de fer, ce qui tient à ce que, dans ce corps, la fonction phénolique de la morphine est éthérifiée.

On peut encore caractériser l'héroïne par le procédé indiqué par Goldmann, c'est-à-dire en la chauffant avec l'acide sulfurique; il se dégage alors une odeur d'éther acétique.

L'auteur propose une nouvelle réaction, qui consiste à traiter l'héroïne par l'acide nitrique; il se produit une couleur jaune, qui devient bleu-verdâtre au bout de quelques heures à froid et immédiatement à chaud, pour revenir finalement au jaune.

Analyse d'un miel du Congo. — EM. CARPIAUX (*Bull. de l'Ass. belge des chimistes*, 1903, p. 32). — Le miel du Congo est un produit noirâtre, de saveur désagréable; il renferme beaucoup d'impuretés, qui témoignent du peu de soin apporté à sa récolte.

Voici sa composition :

Eau.....	24 04
Fructose.....	33 86
Glucose.....	34 47
Saccharose.....	1 58
Cire.....	2 27
Insoluble.....	1 46
Cendres.....	0 58
Corps azotés solubles (en albumine) .	0 61
Acide lactique.....	0 44
Total.....	99 31

L'auteur a décrit la méthode d'analyse qu'il a employée, particulièrement intéressante en ce qui concerne le calcul des trois sucres en présence.

Recherche des acides minéraux dans le vinaigre. — M.D. GANASSINI (*Bollettino chimico pharmaceutico*, 1903, p. 241). — 1^o Mélanger 1 cc. du vinaigre à essayer avec 1 cc. de sulfocyanure de potassium à 20 p. 100 et une goutte de sulfure ammonique; ajouter une goutte de solution aqueuse à 5 p. 100 de molybdate d'ammoniaque; le liquide se colore en jaune brunâtre en l'absence d'acides minéraux, et en violet intense dans le cas contraire; la présence de l'acide tartrique donne lieu à un précipité de crème de tartre.

2^o Dans une petite quantité de vinaigre suspect, dissoudre de l'antipyrine à saturation, filtrer et ajouter au filtratum quelques

gouttes de sulfocyanure de potassium ; en l'absence d'acides minéraux, on obtient à peine un léger trouble, et le liquide devient jaunâtre ; si le vinaigre contient de 4 à 5 p. 100 d'acides minéraux, on voit se former un abondant précipité blanc-rosé.

A. D.

Altération du vinaigre par le vieillissement. — M. C. H. BROWN (*Journ. of. american chem. Society*, 1903, p. 16). — L'auteur a constaté que, au bout de huit mois de séjour dans une tourie débouchée, il s'était formé dans le vinaigre un dépôt important. Le liquide s'était concentré dans la proportion de 30 p. 100. L'alcool avait totalement disparu. Un fait singulier est l'accroissement considérable du sucre réducteur et du pouvoir rotatoire gauche. Ce fait s'explique, non par l'évaporation, car le sucre est quintuplé, mais par une transformation chimique des hydrates de carbone.

Nouveau procédé de dosage du tannin. — M. FELD-MANN (*Pharm. Zeit.*, 1903, p. 55). — Pour doser le tannin, on a le plus souvent recours à la méthode de Neubauer-Lœventhal, qui consiste à se servir du permanganate de potasse en présence du sulfate d'indigo et à opérer en milieu acidifié par SO^+H^2 ; le permanganate oxyde d'abord le tannin, puis l'indigo, et l'on cesse d'en verser lorsque l'indigo est décoloré.

Lorsque le tannin est pur, on cherche la quantité de permanganate nécessaire pour décolorer la quantité d'indigo ajoutée dans le mélange, et l'on déduit le chiffre obtenu de la quantité employée avec la liqueur tannique.

Si la liqueur contient des substances susceptibles de réduire le permanganate, on ajoute à cette liqueur de la poudre de peau lavée et desséchée, qui absorbe le tannin ; on filtre et l'on ajoute au filtratum une quantité de permanganate suffisante pour assurer la décoloration de l'indigo dont la liqueur a été additionnée ; on n'a plus qu'à retrancher le nombre de cc. de solution de permanganate du nombre de cc. de la même solution employée pour décolorer le liquide avant la séparation du tannin.

M. Feldmann opère à peu près de la même manière ; il substitue seulement l'hypochlorite de chaux au permanganate de potasse ; il se sert d'une liqueur obtenue en traitant 12 gr. 50 d'hypochlorite de chaux par un litre d'eau et titrant cette liqueur à l'aide du tannin pur ; avec l'hypochlorite de chaux, l'indigo se décolore plus nettement qu'avec le permanganate de potasse, surtout si l'on en ajoute peu (2 cc. d'une solution à 5 gr. par litre). Il faut opérer en milieu acidifié par SO^+H^2 .

Ayant cherché à doser, par ce procédé, le tannin dans les vins, M. Feldmann a étudié l'influence que peuvent exercer sur le chlorure de chaux, l'alcool, la glycérine et le sucre qu'on

rencontre dans les vins, et il a constaté que ces trois substances n'ont aucune action réductrice sur le chlorure de chaux. On peut donc faire le dosage sur le vin non distillé.

Pour doser le tannin dans un vin, on prend 10 cc. de vin, qu'on additionne de 190 cc. d'eau ; on ajoute 2 cc. de solution de sulfate d'indigo à 5 p. 100 et 2 cc. de SO^4H_2 au 1/5, et l'on titre.

Dans un deuxième essai, on chauffe au bain-marie 10 cc. de vin avec 30 cc. d'eau et 3 cc. de charbon animal ; on filtre, et l'on passe de l'eau chaude sur le filtre. jusqu'à ce qu'on ait obtenu 20 cc. de filtratum ; on achève comme précédemment, en présence du sulfate d'indigo et de SO^4H_2 .

Avec le procédé de M. Feldmann, les chiffres obtenus sont plus élevés que ceux que donne le procédé au permanganate de potasse.

Recherche de la morphine dans les préparations galéniques. — MM. ALLEN et SCOTT SMITH (*Pharmaceutische Rundschau*, 1903, p. 73). Pour s'assurer de la présence de la morphine, les auteurs recommandent le procédé suivant, qui est rapide et exact : on extrait l'alcaloïde par l'alcool amylique, puis on agite la solution amylique avec un peu d'acide acétique étendu ; quelques gouttes de la solution acétique sont placées dans un verre de montre, qu'on recouvre d'un second verre préalablement humecté d'une solution d'ammoniaque concentrée ; au bout d'une demi-heure, le microscope permet de reconnaître des cristaux de morphine, dont la forme est caractéristique.

Si le résultat de cet essai est négatif, on a recours aux réactions colorées classiques, qui sont plus compliquées. C. F.

Isopyroïne. — M. FRANKFORTER (*Pharmaceutical Journal*, 1903, p. 557). — Cette nouvelle base, extraite de l'*Isopyrum biternatum*, diffère de l'isopyrine isolée par Hartsen de l'*I. thalic-troides*. Elle a pour formule $\text{C}^{28}\text{H}^{46}\text{AzO}^9$. Le chlorhydrate de cette base cristallise de sa solution aqueuse en aiguilles prismatiques, longues et fines, fusibles à 255-257 degrés ; le sel double de platine fond à 238 degrés ; l'alcaloïde, mis en liberté par la soude et cristallisé dans l'alcool, fond à 160 degrés et perd sa structure cristalline lorsqu'on le chauffe à 100 degrés. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Bulletin du Laboratoire d'essais mécaniques, physiques, chimiques et de machines du Conservatoire des arts et métiers, par M. PÉROT, directeur du Laboratoire

(M. Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris). Prix du numéro premier : 1 fr. 50. — Nous venons de recevoir le premier numéro du *Bulletin du Laboratoire d'essais du Conservatoire des arts et métiers*, publié par M. Pérot, directeur de ce Laboratoire. Ce *Bulletin*, qui ne sera pas nécessairement périodique, est destiné à publier des études d'ensemble, portant sur une longue série d'essais, découlant de mesures très nombreuses.

On y trouvera aussi des études spéciales, dont des essais particuliers auront été le point de départ, publiées avec le consentement des personnes qui auront fait faire ces essais, et ne se rattachant même parfois que très indirectement aux essais qui en auront été la source.

Ce *Bulletin* contiendra également des recherches originales, portant sur des questions scientifiques intéressant la technique industrielle.

Le premier numéro contient l'énumération des cinq sections du Laboratoire : 1^o essais physiques ; 2^o essais des métaux ; 3^o essais des matériaux de construction ; 4^o essais des machines ; 5^o recherches et essais sur les matières premières végétales nouvelles ou insuffisamment connues. Pour chacune de ces sections, M. Pérot indique les opérations auxquelles peut se livrer le Laboratoire et l'outillage dont il dispose pour ces diverses opérations.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinctions honorifiques. — Nous sommes heureux de féliciter trois des membres du Syndicat des chimistes qui viennent d'être l'objet de distinctions honorifiques : M. Sidersky a été nommé *Chevalier de la Légion d'honneur* ; M. Jablin-Gonnet, secrétaire du Syndicat, a été nommé *Commandeur du Nitcham-Iftichar*, et M. Rigolet, de Joigny (Yonne), a été nommé *Chevalier du Mérite agricole*. Nous leur adressons nos sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3^e.

CHIMISTE des Universités et de laboratoires industriels demande emploi. Références sérieuses. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales D. L.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Régulateur de pression pour distillations fractionnées sous pression réduite,

Par M. GABRIEL BERTRAND.

Parmi les causes qui font, de la distillation fractionnée sous pression réduite, une opération souvent fastidieuse, se trouvent la difficulté de maintenir une pression constante dans l'appareil pendant toute la durée de la distillation et celle de pouvoir rétablir exactement la même pression si, pour une cause quelconque, on est obligé, même pendant une seule minute, d'interrompre le fractionnement.

Dans les laboratoires où l'on dispose d'une forte pression d'eau, les difficultés que je viens de signaler n'ont pas tout à fait la même importance, parce qu'on peut s'en tenir, avec un appareil bien monté, à travailler sous une pression très voisine de celle que fournissent les trompes. Il reste toujours difficile, néanmoins, de vérifier un point d'ébullition obtenu, dans un autre laboratoire, sous une pression notablement différente.

Dans l'intention de parer à ces diverses difficultés, des chercheurs ingénieux ont imaginé, à plusieurs reprises, des régulateurs de pression qu'on interpose entre la trompe et l'appareil distillatoire. C'est ainsi qu'on trouve décrits, dans la littérature chimique, les régulateurs de M. l'abbé Godefroy (1), de M. Auger (2) et de M. Hausser (3).

Mais, à cause de certains inconvénients, qu'il paraît, d'ailleurs, inutile d'examiner ici, ces régulateurs n'ont pas rendu tous les services qu'on pouvait espérer, et leur usage n'est guère sorti des laboratoires où ils avaient été inventés.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, 1884, t. 1, p. 138-144.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 1898, t. 49, p. 731.

(3) *Bull. Sec. Chim.*, 3^e série, 1899, t. 21, p. 253.



Ayant été aux prises, en 1893, avec les difficultés de la distillation fractionnée sous pression réduite, lorsque j'étudiais la composition chimique de l'essence de Niaouli, je me fabriquai aussi un régulateur. Comme on peut le voir ci-dessus, c'est un appareil extrêmement simple, tout en verre, sans joint, sans soupape et sans robinet. Je m'en suis servi pendant longtemps; d'autres personnes l'ont utilisé avec le même succès, et je crois rendre service en le faisant connaître aujourd'hui (1).

Ce régulateur est, au fond, une espèce de baromètre, formé d'un tube vertical qui est mis en communication, par sa partie inférieure, avec un petit réservoir de mercure R à hauteur variable et qui est relié, par sa partie supérieure B, avec l'appareil distillatoire. Sur le côté, à la hauteur d'environ 75 cent., se trouve soudé un tube EA, de même grosseur, qui est dirigé très obliquement vers le haut et qu'on met en relation avec la trompe ou la pompe à vide.

Une fois l'appareil monté et la trompe mise en marche, voici comment fonctionne le régulateur: le mercure s'élève, d'abord, peu à peu dans la branche verticale, de même que dans un baromètre ordinaire, au fur et à mesure de la diminution de pression. Durant cette période, la communication reste établie entre l'appareil distillatoire et la trompe; mais, aussitôt que le mercure atteint en E la branche latérale, il monte dans celle-ci et la communication est interrompue. A partir de ce moment, la pression devient invariable dans l'appareil distillatoire.

Elle ne peut y diminuer, en effet, malgré le travail de la trompe, puisqu'il n'y a plus de communication avec celle-ci. Elle ne peut pas non plus y augmenter, malgré les fuites ou la rentrée d'air dans le ballon distillatoire, car, la colonne mercurielle s'abaisse immédiatement et la communication se rétablit entre les deux branches, c'est-à-dire entre l'appareil distillatoire et la trompe.

En marche normale, l'air qui pénètre dans le ballon où s'effectue la distillation est éliminé au fur et à mesure, et l'on voit passer continuellement des bulles gazeuses à travers le mercure, de la grande dans la petite branche.

La pression, lue sur un baromètre tronqué, fixé sur la planchette, se règle facilement en faisant monter ou descendre le petit réservoir de mercure (2). Comme il est facile de s'en rendre

(1) Le modèle représenté ici est construit par M. G. Berlemont, qui en a très bien soigné tous les détails.

(2) On s'arrange de manière qu'il n'y ait pas une trop grande colonne de mercure dans la petite branche.

compte, elle est égale à la pression extérieure, diminuée de la colonne mercurielle soulevée jusqu'au point où celle-ci forme soupape. Elle se maintient à moins d'un millimètre près pendant toute la durée de la distillation, et l'on peut la retrouver instantanément chaque fois qu'on le désire. Un robinet D permet de laisser rentrer l'air dans tout l'appareil, chaque fois qu'il est nécessaire.

Enfin, un dispositif particulier empêche le mercure de pénétrer du régulateur dans la trompe. C'est une petite cloche renversée, logée dans une ampoule au-dessus du point E.

Séparateur pour distillation fractionnée sous pression réduite,

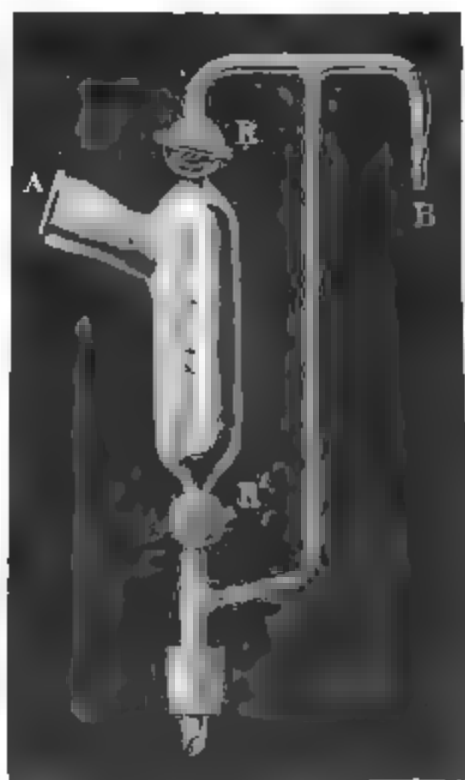
Par M. GABRIEL BERTRAND.

Le nouveau séparateur que je présente aujourd'hui permet, sans interrompre la distillation fractionnée sous pression réduite, de recueillir autant de portions qu'il est nécessaire, et, cela, aussi bien dans de simples tubes à essais que dans des ballons ou flacons de grandeur quelconque.

Ce séparateur est formé d'un réservoir cylindrique, d'une capacité de 35 à 40 cc., muni, vers le haut, d'une tubulure latérale A et compris entre deux robinets R et R'. L'extrémité inférieure du réfrigérant s'y engage, par la tubulure A, à l'aide d'un bouchon; les récipients qui doivent contenir les diverses fractions du liquide distillé se fixent successivement sous le robinet R'.

En marche, les deux robinets sont ouverts, et le séparateur est relié avec la trompe par l'intermédiaire du tube B. Le liquide condensé tombe dans le réservoir du séparateur et, de là, dans le récipient, à travers le robinet R'.

Lorsqu'on veut changer de récipient, on ferme les deux robinets; l'appareil distillatoire reste clos, la distillation continue, et le liquide s'accumule dans le réservoir. Grâce à un tube de dérivation, on laisse rentrer l'air du côté de la trompe, jusque dans le



réceptient; on peut alors enlever celui-ci et le remplacer par un autre. On fait le vide dans le nouveau réceptient, et, lorsqu'on est arrivé au point-voulu, en ouvrant les robinets R et R', on rétablit les communications, d'une part, entre l'appareil distillatoire et la trompe, de l'autre, entre le réservoir et le nouveau réceptient.

En général, la manœuvre du changement de réceptient est de si courte durée qu'il n'y a pas d'interruption appréciable dans la distillation, par suite de la rentrée d'air et de l'augmentation de pression qui en résulte. Si l'on devait augmenter cette durée, à cause du nettoyage ou de la tare d'un réceptient qui ne serait pas prêt, ou parce qu'on voudrait déterminer l'indice de réfraction du liquide distillé, etc., il vaudrait mieux ajouter un troisième robinet sur le tube en dérivation. On fermerait alors ce robinet après avoir enlevé ce réceptient, et, en ouvrant le robinet R, on pourrait maintenir le vide dans l'appareil distillatoire à l'aide de la trompe, pendant tout le temps nécessaire.

Ce séparateur, tout en verre et de construction très simple, peut servir à des distillations volumineuses et je m'en suis toujours servi avec la plus entière satisfaction (1).

Séparation électrolytique : 1^o du manganèse d'avec le fer ; 2^o de l'aluminium d'avec le fer ou le nickel ; 3^o du zinc d'avec le fer,

Par MM. HOLLARD et BERTIAUX.

1^o La *séparation du manganèse d'avec le fer*, qui est si difficile par l'analyse gravimétrique, paraît, au contraire, très simple par voie électrolytique. Il semble, en effet, qu'on puisse aisément précipiter à la fois le manganèse à l'état de peroxyde sur l'anode et le fer sur la cathode. En réalité, le peroxyde de manganèse entraîne avec lui à l'anode une partie du fer à un état d'oxydation probablement très élevé.

Nous avons, cependant, réussi à éviter cet entraînement du fer et à rendre la séparation électrolytique aussi simple que rigoureuse, par l'addition d'acide sulfureux à solution de fer et de manganèse. Cette solution, qui contient les métaux à l'état de sulfates, contient, en outre, du citrate d'ammoniaque, du sulfate d'ammoniaque et un léger excès d'ammoniaque. L'action réductrice de l'acide sulfureux agit, d'une part, pour retarder la formation du peroxyde de manganèse à l'anode et, d'autre part, pour

(1) Il est construit actuellement par M. G. Berlemont, à Paris.

accélérer la précipitation du fer sur la cathode ; en effet, l'équivalent électrochimique du fer, dans les sels ferreux, est supérieur à celui qu'il possède dans les sels ferriques, et, de plus, en l'absence de ces derniers, le dépôt cathodique ne tend plus à se redissoudre dans le bain.

La solution des sulfates de fer et de manganèse, qui peut contenir quelques gouttes de SO^4H^2 libre, est additionnée de 5 gr. d'acide citrique, de 25 à 50 cc. (suivant la qualité du fer) d'une solution saturée d'acide sulfureux, de 25 cc. d'ammoniaque à 22° B.; on revient à la neutralité par addition de SO^4H^2 ; enfin, on alcalinise avec quelques cc. d'ammoniaque.

On dépose le fer sur une cathode à grande surface (toile de platine) ; l'anode correspondante présente, au contraire, peu de surface (spirale de platine) (voir leurs descriptions dans les *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 164). L'électrolyse se fait à la température de 40 degrés, avec un courant de 1 ampère, le volume de la solution ayant été porté à 300 cc. Avec une proportion convenable d'acide sulfureux, le fer se dépose complètement sur la cathode, avant l'arrivée du peroxyde de manganèse à l'anode ; on le dissout dans l'acide sulfurique au 1/5, qu'on fait bouillir ; on filtre ; on laisse refroidir dans un courant d'acide carbonique, et l'on dose au moyen du permanganate de potasse. On ne pourrait pas peser le fer, car, outre la tendance qu'a le fer à s'oxyder, il entraîne quelques milligrammes de platine, provenant de la dissolution de l'anode sous l'influence de l'acide sulfureux. Ce platine, précipité avec le fer, doit être filtré après dissolution du fer dans SO^4H^2 , car il réduit le permanganate, probablement à cause de l'hydrogène dont il est saturé.

Pour précipiter le manganèse, on électrolyse le bain, débarrassé du fer, avec une anode à grande surface (toile de platine), et une cathode à petite surface (la spirale même qui a servi d'anode à l'électrolyse du fer et qui a pu commencer à se recouvrir de peroxyde de manganèse) ; la température du bain doit être de 90 à 95 degrés pendant le cours de l'électrolyse ; on maintient le courant à 1 ampère ; l'excès d'acide sulfureux ne tarde pas à être oxydé, grâce à l'apport de l'oxygène anodique, et le manganèse apparaît alors sous forme de peroxyde ; au bout de quelques heures, le manganèse est complètement déposé ; on retire alors l'anode en interrompant le courant, après avoir rendu le bain légèrement ammoniacal. On ne peut pas peser l'anode, car, d'une part, à la dessiccation, son poids varierait constamment ; d'autre part, le peroxyde de manga-

nèse n'adhérant pas fortement à la toile de platine, une partie du manganèse peut tomber au fond du verre, surtout si la quantité de manganèse à séparer est importante ; enfin, nous avons constaté que le peroxyde de manganèse anodique contient des superoxydes (1) ; aussi, nous dosons le peroxyde de manganèse volumétriquement, après avoir fait passer les superoxydes à l'état de peroxydes. Ces superoxydes disparaissent par le simple séjour d'une demi-heure environ du peroxyde de manganèse dans le bain, après qu'on a supprimé le courant et retiré la cathode. Avant d'arrêter le courant, il faut avoir bien soin de s'assurer que le bain contient encore un excès d'ammoniaque, sinon, il convient d'ajouter l'ammoniaque nécessaire.

Le dosage volumétrique du peroxyde de manganèse s'effectue de la façon suivante : on introduit la toile recouverte de ce peroxyde et lavée à l'eau bouillante dans une éprouvette aussi étroite que possible (et bouchée à l'émeri) ; on filtre, sur de l'amiante préalablement calcinée et lavée avec HCl étendu, le peroxyde de manganèse tombé au fond du verre : on lave le peroxyde de manganèse, puis on l'introduit avec l'amiante dans

Quantités pesées	Mn trouvé	Quantités pesées	Mn trouvé	Quantités pesées	Mn trouvé	Fe trouvé
Mn = 0,010	0,0108	Mn = 0,200	0,1998	Mn = 0,200	0,1985	
Mn = 0,020	0,0208	Mn = 0,200	0,2015	Fe = 1,00		
Mn = 0,050	0,0493	Mn = 0,200	0,1996	Mn = 0,050	0,0422	
Mn = 0,050	0,0506	Mn = 0,200	0,2007	Fe = 1,00		
Mn = 0,100	0,1000	Mn = 0,200	0,2010	Mn = 0,100	0,0993	
Mn = 0,100	0,1001	Mn = 0,200	0,1955	Fe = 1,00		
Mn = 0,200	0,1984	Mn = 0,050	0,0512	Mn = 0,050	0,0543	
Mn = 0,200	0,2008	Fe = 0,20		Fe = 1,00		
Mn = 0,200	0,1970	Mn = 0,100	0,1020	Mn = 0,100	0,1009	
		Fe = 0,20		Fe = 0,200		0,1953
		Mn = 0,200	0,2059	Mn = 0,100	0,0999	
		Fe = 1,00		Fe = 0,200		0,1961
				Mn = 0,200	0,2026	
				Fe = 0,200		0,1995
				Mn = 0,200	0,2015	
				Fe = 0,200		0,2004

l'éprouvette ; on verse alors dans le même récipient 50 cc. d'HCl (D = 1,035), 5 cc de solution d'iodure de potassium à 60 p. 100 et de l'eau jusqu'à ce que la toile soit recouverte ; enfin, on ajoute 5 cc. de sulfure de carbone ; on bouche l'éprouvette ; on l'agite et

(1) Voir A. HOLLARD, *Sur l'existence des superoxydes électrolytiques de plomb, de nickel et de bismuth* (Comptes rendus, 26 janvier 1903, et Annales de chimie analytique, 1903, p. 164).

on laisse reposer pendant 30 minutes; le chlore dégagé par le peroxyde de manganèse libère l'iode, qui se dissout dans le sulfure de carbone : on le titre au moyen de l'hyposulfite de soude, qui est ajouté jusqu'à ce que le sulfure de carbone ne soit plus coloré en rose. La dissolution de l'iode dans le sulfure de carbone est indispensable pour que la réaction soit complète.

2° *Séparation du fer et de l'aluminium* — L'emploi de l'acide sulfureux nous a été d'un grand secours pour la séparation électrolytique du fer d'avec l'aluminium. Les métaux, à l'état de sulfates, additionnés de citrate d'ammoniaque et d'acide sulfureux, sont électrolysés dans les mêmes conditions que pour la séparation du fer d'avec le manganèse. L'acide sulfureux a pour effet d'empêcher, d'une part, la précipitation, au cours de l'électrolyse, de l'alumine, qui pourrait entraîner du fer, d'autre part, la précipitation du fer à l'état de sels basiques au cours de l'électrolyse.

Quantités pesées	Fe trouvé	Quantités pesées	Fe trouvé	Quantités pesées	Fe trouvé
Al = 1,00		Al = 1,00		Al = 0,25	
Fe = 0,199	0,194	Fe = 0,000	0,0008	Fe = 0,099	0,091
Al = 0,50		Al = 1,00		Al = 0,10	
Fe = 0,099	0,095	Fe = 0,199	0,193	Fe = 0,198	0,184
Al = 0,10		Al = 0,10			
Fe = 0,198	0,197	Fe = 0,198	0,183		
Al = 0,25		Al = 0,50			
Fe = 0,099	0,098	Fe = 0,099	0,097		

3° *Séparation de l'aluminium et du nickel*. — Cette séparation se fait dans les mêmes conditions que celle du fer et de l'aluminium, mais ici du platine est entraîné avec le nickel, ce qui nécessite la redissolution du nickel dans SO^{H} ; la solution obtenue, additionnée d'un excès d'ammoniaque et électrolysée à chaud ($I = 1$ ampère), donne le nickel pur.

Quantités pesées	Nickel déposé
{ Al = 0,50	
{ Ni = 0,1005	0,1052
{ Al = 1,00	
{ Ni = 0,1533	0,1517
{ Al = 0,10	
{ Ni = 0,2006	0,2055

4° *Séparation du fer et du zinc*. — L'emploi de l'acide sulfureux nous a encore permis de séparer le zinc d'avec le fer, en faisant

passer ce métal à l'état de ferrocyanure de potassium. A cet effet, dans la solution de fer et de zinc, à l'état de sulfates, additionnée d'acide sulfureux (25 à 50 cc., suivant la quantité de fer) et rendue presque neutre par addition de soude, on introduit 15 cc de cyanure de potassium à 20 p. 100, puis 50 cc. de soude à 15° B ; on étend à 300 cc.; on électrolyse à froid sur une cathode recouverte de cuivre, avec un courant de 0,3 ampère. Le zinc se dépose alors seul (1).

Quantités pesées	Zinc déposé
{ Zn = 1.000	1.0027
{ Fe = 0.100	dont 0,0019 de fer
{ Zn = 1.000	1.0040
{ Fe = 0.200	dont 0,0030 de fer
{ Zn = 0.500	0.5056
{ Fe = 0.100	dont 0,0034 de fer
{ Zn = 0.100	0.1022
{ Fe = 0.250	dont 0,0024 de fer

Sur l'huile de capock,

par MM. E. DURAND et A. BAUD, docteurs ès-sciences.

M. L. Philippe a publié dans cette Revue (2) une étude très complète sur l'huile de Capock (*Eriodendron anfractuosum*), huile sur laquelle nous avons eu l'occasion de faire quelques essais que nous croyons intéressant de publier.

La matière grasse a été extraite des graines (3) au moyen de l'éther ; nous avons obtenu ainsi 24.8 p. 100 d'une huile concrète, qui, après filtration, était liquide au-dessus de 30 degrés, de couleur jaune foncé, limpide, d'odeur et de goût agréables.

Voici les constantes physiques et chimiques que nous avons déterminées sur cette huile :

Densité à 100 degrés	0.8613
Indice de l'oléoréfractomètre Zeiss à 40 degrés.	51.3
Point de solidification	29 degrés 6
Indice d'iode	68.5
Indice de Koettstorfer	205.0
Point de solidification des acides gras	32 degrés

Comme l'a fait observer M. Philippe, cette huile, par ses pro-

(1) A la vérité, il se dépose, avec le zinc, 2 à 3 milligrammes de fer, dosable au permanganate de potasse.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 18.

(3) L'échantillon nous a été fourni par M. le professeur Heckel, de Marseille.

priétés, se rapproche de l'huile de coton. L'indice de réfraction et l'indice d'iode sont cependant plus faibles.

Les réactions de Bellier à la résorcine et à l'aldéhyde formique n'ont donné, avec l'huile de capock, aucune coloration définie.

La réaction générale de Wellsman pour les huiles végétales (acide phosphomolybdique) a donné la coloration verte, passant au bleu par addition d'ammoniaque.

La réaction la plus intéressante, pour cette huile, est la réaction d'Halphen pour l'huile de coton. Jusqu'à présent, en effet, l'huile de coton était la seule de toutes les huiles qui, chauffée au bain-marie avec des quantités égales d'alcool amylique et d'une solution à 1 p. 100 de soufre dans le sulfure de carbone, donnât une coloration rouge intense.

La réaction effectuée sur l'huile de capock, en tube scellé, selon la méthode de Steinmann, a donné une coloration rouge identique à celle obtenue avec l'huile de coton. Cette propriété de l'huile de capock de s'identifier, par cette réaction, avec l'huile de coton, a une certaine importance au point de vue de l'examen des mélanges d'huiles. En effet, le prix de l'huile de coton, soumis à de nombreuses fluctuations, ne permet pas toujours de l'employer avantageusement dans les mélanges avec les huiles comestibles ; il serait prudent de mettre en garde les analystes qui emploient la réaction d'Halphen et d'appeler leur attention sur cette propriété de l'huile de capock, dans le cas où elle serait utilisée à la place de l'huile de coton dans la sophistication des huiles.

Le tourteau de la graine de capock est de couleur blanc-grisâtre. Riche en protéine, il pourrait être employé comme tourteau alimentaire. En tout cas, ce sera toujours un bon tourteau comme engrais, car il est riche en potasse et en acide phosphorique. Voici les résultats de nos analyses :

Humidité.....	12.18	p. 100
Cendres.....	6.41	—
Matières grasses.....	0.76	—
Azote.....	4.82	—
Protéine	30.12	—
Cellulose et hydrates de carbone..	50.53	—

La composition des cendres, rapportée au tourteau, est :

Potasse	2.04	p. 100
Acide phosphorique	2.34	—

Nous ferons remarquer que notre tourteau, étant le résidu d'une extraction par l'éther, ne contient que 0,76 p. 100 de

matières grasses ; les tourteaux en contiennent généralement de 5 à 8 p. 100 ; les chiffres que nous donnons sont, par conséquent, plus forts que ceux qui seraient obtenus sur un tourteau provenant d'une extraction industrielle.

Dosage de l'acide malonique et des malonates par le permanganate de potasse,

Par M. E. DURAND, docteur ès sciences.

L'acide malonique ($C^3O^4H^4$), généralement préparé au laboratoire, se trouve aussi dans les dépôts calcaires formés pendant l'évaporation des sucs de betterave (von Lippmann).

Au cours d'un travail sur la solubilité des malonates, nous avons été amené à étudier, pour le dosage de ces sels, une méthode volumétrique que nous croyons intéressant de faire connaître.

Si l'on ajoute à une solution d'acide malonique, additionnée de SO^4H^2 et chauffée à 80 degrés, quelques gouttes d'une solution de permanganate de potasse, la coloration disparaît instantanément, comme dans le cas de l'acide oxalique ; il y a donc oxydation de l'acide malonique ; la fin de la réaction est nettement caractérisée par la persistance de la coloration rose.

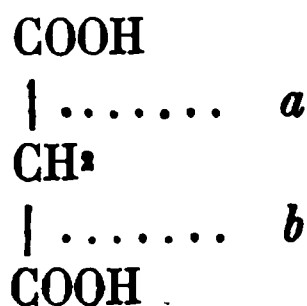
Pour étudier cette oxydation, nous avons préparé des solutions exactement titrées d'acide malonique et de permanganate :

1° Solution d'acide malonique, dont 1 cc. = 0 gr. 0026 de cet acide ;

2° Solution de permanganate, dont 1 cc. = 0 gr. 00176 d'oxygène actif.

Nous pouvons déjà, en examinant la formule de l'acide malonique, faire, sur la réaction, les remarques suivantes :

La formule développée de l'acide malonique étant



il y aura, par oxydation, formation de CO^2 et, par conséquent, rupture de la chaîne entre deux atomes de carbone ; or, pour des raisons de symétrie, la rupture doit se faire en *a* et en *b* avec une égale facilité ; donc, deux molécules de CO^2 se dégagent.

ront et une molécule d'eau se formera, ce qui nécessite déjà un atome d'oxygène :



Que devient le groupe CH^2 ? L'expérience démontre qu'il est transformé en acide formique par deux autres atomes d'oxygène.

En effet, la moyenne des essais avec les solutions titrées a donné :

10 cc. de solution d'acide malonique = 6 cc. 8 de solution de permanganate de potasse.

Soit : p , le poids d'acide malonique dans n cc. de solution ;

q , le poids d'oxygène actif dans n' cc. équivalents de la solution de permanganate de potasse ;

Sachant que le poids moléculaire de l'acide malonique est égal à 104, nous posons l'équation :

$$\frac{p}{q} = \frac{104}{x}$$

x est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder une molécule d'acide malonique.

$$n = 10 \text{ cc.} \quad p = 0.0260$$

$$n' = 6 \text{ cc. } 8 \quad q = 0.011968 \quad x = 47.9, \text{ soit } 48.$$

L'oxydation nécessite donc 3×16 oxygène, soit 3 atomes.

La réaction est vérifiée par l'équation :



Nous avons caractérisé la formation d'acide formique en oxydant une solution d'acide malonique par le permanganate de potasse. Le liquide a été agité avec de l'éther, et, après séparation et évaporation de la solution étherée, nous avons obtenu un liquide possédant toutes les propriétés de l'acide formique.

On sait que l'acide formique n'est oxydé par le permanganate qu'en solution alcaline (*Dictionnaire de Wurtz*) ; donc le processus de la réaction est bien tel que nous l'avons décrit ; cependant, des essais nous ont démontré que l'acide formique commence à s'oxyder par le permanganate en solution sulfurique après une demi-heure de contact ; pour caractériser la fin de la réaction sur l'acide malonique, il faudra, par conséquent, que la coloration rose persiste pendant 5 à 10 minutes seulement.

Nous avons fait, par cette méthode, quelques dosages sur des solutions de malonates de calcium et de strontium, qui, malgré la dilution des solutions et le poids moléculaire élevé de ces sels,

nous ont donné des résultats très satisfaisants, que nous consignons dans le tableau ci-dessous.

	DOSAGE gravimétrique dans 100 cc.	DOSAGE volumétrique dans 100 cc.
1 ^o Solution d'acide malonique..	0 gr. 2600	0 gr. 2566
2 ^o Solution de malonate de calcium.....	0 gr. 3532 0 gr. 1776 0 gr. 08942	0 gr. 3533 0 gr. 1780 0 gr. 0895
3 ^o Solution de malonate de strontium.....	0 gr. 3868 0 gr. 2096 0 gr. 1008	0 gr. 3866 0 gr. 2101 0 gr. 0997

La formule générale est

$$\frac{x}{\text{oxygène}} = \frac{M}{48}$$

x est le poids à déterminer de l'acide malonique ou du malonate;

M est le poids moléculaire de l'acide malonique ou du malonate dosé;

48 = 3 atomes d'oxygène.

(Laboratoire Baud et Durand, Marseille).

Compte rendu du V^e Congrès de chimie appliquée.

— Le V^e Congrès de chimie a eu lieu à Berlin du 2 au 8 juin. Les congressistes allemands et étrangers, au nombre de 2.500 environ, ont été reçus par le Comité d'organisation avec une cordialité parfaite dont tous ont dû emporter le meilleur souvenir. Les travaux du Congrès embrassaient toutes les branches de la technique chimique et avaient été répartis en 11 sections. Un grand nombre de rapports avaient été imprimés à l'avance et distribués dans les sections respectives. D'autres furent lus en séance et donnèrent lieu le plus souvent à d'intéressantes discussions. Comme toujours, en pareil cas, un certain nombre n'ont pu être soumis aux congressistes, par suite de l'absence de leurs auteurs et ne seront publiés que dans les comptes rendus officiels du Congrès. Il convient de féliciter hautement les Allemands de la bonne organisation de ce Congrès, pour lequel le gouvernement impérial avait mis à la disposition des congressistes le luxueux palais du Reichstag.

Pendant les huit jours passés à Berlin, bien courts pour un programme aussi chargé, les organisateurs avaient prévu un certain nombre de réceptions officielles, d'excursions et de banquets, afin de rendre plus agréable le séjour de leur capitale aux délégués étrangers et plus intime cette réunion confraternelle. Beaucoup d'établissements scientifiques et industriels allemands avaient aussi ouvert largement leurs portes aux congressistes, et leur visite a présenté un grand intérêt. Qu'ils soient remerciés ici de leur excellent accueil. Le travail du Congrès s'est réparti en 3 séances plénières et en réunions quotidiennes de chaque section, dont nous publierons successivement un compte rendu rapide.

La 1^{re} séance plénière a été consacrée aux discours officiels, à la réception des étrangers, à la nomination du Bureau.

La 2^e séance plénière comportait des conférences d'ordre général scientifique et industriel, parmi lesquelles celle de M. MOISSAN a été l'une des plus applaudies. En voici la liste :

1. Les hydrures métalliques. — H. MOISSAN, de Paris.
2. Vues modernes sur la matière. La réalisation d'un rêve. — Sir W. CROOKES, de Londres.
3. Formation des gisements naturels de sels. — VAN T'HOFF, de Berlin.
4. Coup d'œil rétrospectif sur le procédé de la soude à l'ammoniaque. — E. SOLVAY, de Bruxelles.
5. Autoxydation. — C. ENGLER, de Karlsruhe.
6. Le goudron de houille. — G. KRAMER, de Berlin.

La 3^e séance plénière était consacrée à la clôture du Congrès et au vote des vœux proposés par les sections. Nous en donnons plus loin le compte rendu succinct.

Un coup d'œil général sur les travaux de ce Congrès nous oblige à constater la tendance de plus en plus marquée des chimistes à généraliser les grandes questions chimiques et à leur donner, dans la mesure du possible, des solutions internationales, tendance qui s'observe surtout dans le domaine de l'analyse. En 1900, au Congrès de Paris, avaient été instituées deux *Commissions internationales*, l'une pour l'analyse en général, l'autre pour l'analyse des engrais et fourrages. En 1903, le mandat de ces deux Commissions a été renouvelé et, de plus, une 3^e Commission, nommée par la section VIII a et sanctionnée par l'assemblée plénière, a été chargée, sous la présidence de M. ANDRÉ, de Bruxelles, de réunir les documents nécessaires à l'élaboration d'un code international d'analyses des denrées alimentaires, ou *Codex alimentarius*, destiné à uniformiser les méthodes d'analyses employées par les experts. On s'aperçoit, en effet, chaque jour que le manque d'unité, en analyse comme ailleurs, présente de très graves inconvénients. Les méthodes ne manquent pas; au contraire, il y en a plutôt trop; il en

extste de bonnes et de mauvaises. mais, pour arriver à de bons résultats pratiques, pour faciliter la comparaison entre les résultats obtenus par des expérimentateurs différents, il est urgent de faire un choix parmi ces méthodes, d'adopter les meilleures et de s'y tenir.

Cette tendance à l'unification internationale a rencontré jusqu'à présent et rencontre encore d'immenses difficultés. On l'observe dans toutes les sciences. Les hommes cherchent maintenant, par le développement constant de la littérature scientifique, à rassembler tous les travaux épars, pour en tirer un meilleur parti. La diversité des langues est un gros obstacle à la réalisation de ce desideratum. On peut citer, comme un résultat de cette aspiration, beaucoup de manifestations analogues à celle du récent Congrès, notamment les efforts de la *Royal Society* de Londres, qui vient d'entreprendre la publication annuelle d'un immense travail : le *Catalogue international de la littérature scientifique*, qui comprend 17 branches scientifiques. Dans le domaine industriel, les aspirations sont les mêmes : de plus en plus on constate que la diversité des méthodes d'appréciation, des usages, des lois concernant la brevetabilité et la garantie de la propriété industrielle, sont une entrave au progrès. C'est pour cela encore que nous avons vu apparaître, en 1903, une section de droit industriel, dans laquelle ont été étudiées les questions légales en connexion avec l'industrie chimique (section XI). On ne saurait affirmer que cette section ait fait, pour son début, une besogne très utile, parce que, dans cet ordre d'idées et de faits, un Congrès, quelle que soit la compétence de ses membres, ne peut guère prendre des décisions fermes. Mais, si cette section XI n'a pu dégager entièrement les inconnues des problèmes ardues qui lui étaient soumis, elle a émis un certain nombre de vœux, dont on peut espérer un résultat; là plus encore qu'ailleurs, il faut attendre l'action du temps.

Au point de vue spécial français, le Congrès de Berlin a été une occasion pour nos compatriotes de prendre contact avec cette grande industrie chimique allemande si bien organisée, dont l'Exposition de 1900 nous avait déjà donné une si haute idée. Dans le domaine de la science pure et des applications analytiques, nous avons pu aussi admirer le travail allemand si précis, si soigné, si solide, qui brille assurément par certaines qualités, mais aussi, qui manque un peu des qualités spéciales que les étrangers admirent tant chez les Français. Une constatation également cent fois faite, c'est la culture polyglotte de nos voisins, qui leur permet d'exercer leur faculté de compilation et d'assimiler les travaux étrangers à leur profit. En résumé, il se dégage de cette visite des constatations utiles et un grand enseignement. En ce qui concerne l'œuvre des Congrès,

au sujet de laquelle il n'est pas rare de rencontrer un léger pessimisme, il faudra encore beaucoup d'années pour modifier et améliorer l'état de choses actuel : ce ne sera pas encore l'œuvre du prochain Congrès de Rome en 1905, ni même vraisemblablement celle du suivant, mais, en présence des bonnes volontés et des hautes compétences que nous avons vues réunies à Berlin, on peut être assuré que, dans l'avenir, l'effort tenté ne sera pas stérile.

RAOUL ROCHE.

Compte rendu de la 3^e séance plénière.

(séance de clôture).

Une séance plénière de clôture, chargée d'examiner les vœux des diverses sections, de les discuter, de les adopter éventuellement et enfin de les transmettre à la *Commission permanente*, composée des présidents des sections, avait été prévue au programme. Les travaux les plus urgents des sections sont donc en quelque sorte résumés dans les projets de vœux soumis à cette séance. Voici les principales résolutions adoptées :

Analyse des eaux minérales. — 1^o Il est nécessaire, dans l'énoncé des résultats analytiques, de donner le nom de la substance dosée et sa formule chimique ;

2^o Pour rendre les résultats comparables, les indiquer en grammes par litre, c'est-à-dire en volume, et non pour 1.000 ou 10.000 gr. (en poids), comme il a été fait souvent jusqu'à présent ;

3^o Dans chaque résultat, indiquer le poids spécifique de l'eau (corrigé ou non), ainsi que la date. Indiquer également la température de l'eau et celle de l'air ambiant.

Analyse des explosifs. — La méthode plombique de TRAUZL est recommandée.

Statistique internationale des accidents dans la fabrication et l'emploi des explosifs. — La proposition des docteurs FISCHER et DENKER, relative à l'organisation d'une statistique internationale, est adoptée par le Congrès. Elle devra être réglementée et unifiée d'après leurs données et par les soins du Comité et la collaboration diplomatique des pays intéressés. Le Congrès adresse tous ses remerciements à MM. FISCHER et DENKER pour l'importance des documents statistiques qu'ils ont amassés.

Analyse des nitrates. — Le dosage direct, par l'une des méthodes suivantes, remplace avantageusement la détermination du nitrate de soude par différence (dosage du résidu insoluble, de l'humidité et du chlorure de sodium).

1) Transformation en ammoniacque, qu'on dose d'après la méthode UELICH, DEWARDA.

2) Méthodes volumétriques, suivant LUNGE ou SCHLÆSING-GRANDEAU.

3) Déplacement de l'acide nitrique en présence de sable quartzeux, soit par la méthode de REICH, soit en chauffant avec du bichromate de potasse (méthode PERSOZ).

Législation de l'arsenic. — La Suède, diminuant la sévérité de sa législation, qui n'est plus en rapport avec les connaissances actuelles, se baserait à l'avenir sur les données suivantes :

Les tissus et textiles filés, traités en vue de la teinture ou de l'impression par des fixateurs ou des mordants arsénicaux, ne doivent pas renfermer trace d'arsenic sous forme soluble dans l'eau. Ils ne doivent pas renfermer plus de 2 milligrammes d'arsenic par 100 cm. carrés de tissu ou dans un poids correspondant de filés.

Nomenclature des matières colorantes azoïques et nomenclature des dérivés de la naphthaline. — Sur ces deux sujets, le Congrès a pris des décisions intéressant spécialement les techniciens s'occupant de ces produits.

Addition de fécule à la levure de bière pressée. — Cette addition est regardée comme une falsification et est par conséquent interdite.

Analyse du carbure de calcium. — Le Congrès émet la proposition d'adopter, dans tous les pays, les méthodes et les chiffres normaux de l'Association des acétylénistes allemands.

Unités et symboles à employer dans les mesures électriques. — Malgré l'opposition très vive des représentants américains sur certains points, notamment de M. le Professeur A. NOYES, le tableau proposé par la section X est adopté.

Fabrication et emploi des gaz liquéfiés et comprimés. — En vue d'un règlement international pour la sécurité de la fabrication, du transport et de l'emploi des gaz liquéfiés et comprimés, un certain nombre de résolutions seront transmises aux divers pays.

Commission internationale pour la rédaction d'un Codex alimentarius. — C'est sur la proposition de la section VIII a, que cette Commission a été nommée ; elle est présidée par M. ANDRÉ, de Bruxelles. Elle doit réunir les matériaux nécessaires à la rédaction d'un Code international d'analyses des denrées alimentaires et présenter, sur ce sujet, un rapport au prochain Congrès, qui aura lieu à Rome (voir le compte rendu de la section VIII a).

Rapport de la Commission des engrais et fourrages. — Après accord entre les sections I et VII réunies, les conclusions de cette Commission sont adoptées.

Commission internationale d'analyses. — M. le professeur LUNGE, de Zurich, reste président de cette Commission, dont le mandat est renouvelé. Une somme de 1.000 francs est allouée à cette Commission. Les conclusions présentées ont été approuvées et adoptées par le Congrès. Un article réservant les questions qui

sont de la compétence de la Commission internationale d'unification de l'analyse des sucres a été introduit par le Dr HERZFELD.

Emploi du phosphore blanc. — La section XI considère comme désirable l'interdiction, dans tous les pays, de l'emploi du phosphore blanc pour la fabrication des allumettes.

La section XI a également émis un certain nombre de propositions relatives à la législation des brevets, mais qui ne paraissent pas devoir recevoir de sanction pour le moment.

Graduation des instruments de chimie. — Décisions du Congrès :

1° L'unité de volume, pour les appareils jaugés, les aréomètres, etc., sera le centimètre cube *vrai*, c'est-à-dire le volume occupé par 1 gr. d'eau distillée à + 4 degrés et dans le vide. Il faudra donc que tous les résultats obtenus au laboratoire, à la température et à la pression ambiantes, soient ramenés, par des tables de correction, à + 4 degrés dans le vide.

Afin d'éviter toute erreur, on indiquera sur les vases qu'ils sont gradués de cette manière.

2° Pour la détermination de la densité des liquides, on peut, dans la pratique, graduer les vases, aréomètres, etc. d'après la méthode de MOHR, mais à la température de 20 degrés. On utilisera, dans ce cas, l'unité de MOHR (volume occupé par 1 gr. d'eau distillée à la température de 20 degrés dans l'air).

(A suivre).

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage du vanadium dans les alliages. — M. P. NICOLARDOT (*Comptes rendus*, juin 1903, p. 1543). — Dans un précédent travail (1), l'auteur a montré qu'on peut entraîner, à l'état de combinaison complexe, appelée généralement sel basique de fer : l'arsenic, le phosphore, le vanadium, etc., en se plaçant dans certaines conditions, par addition de sulfate d'ammoniaque. Il suffit de reprendre le précipité par quelques gouttes d'ammoniaque et par l'eau bouillante pour obtenir une solution du sel ammoniacal correspondant. Cette méthode n'est pas applicable au vanadium, à cause de la faible solubilité du vanadate d'ammoniaque. L'auteur a observé que la méthode qui a servi à Sefstronn (2), pour la découverte du vanadium dans les fers de Suède, peut être rendue quantitative. En attaquant ces fers par SO^4H^2 ou HCl , on obtient un résidu insoluble, formé en particu-

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 63.

(2) Voir *Annales de phys. et chim.*, 3^e série, t. XLVI, 1831, p. 105.

lier de silice, de carbone et de vanadium. En évitant toute cause d'oxydation, le vanadium se précipite intégralement.

Pour se placer dans cette dernière condition, il est préférable d'opérer avec HCl en quantité juste suffisante, le mélange $\text{Fe}^3\text{Cl} \cdot 2\text{HCl}$, en présence de l'oxygène de l'air, jouant quelquefois le rôle de chlorure ferrique. La fiole dont on se sert peut être fermée par un bouchon muni d'une soupape. Il n'est pas nécessaire d'opérer dans un courant d'acide carbonique. On peut attaquer par le chlorure double de cuivre et de potassium employé par MM. Carnot et Goutal ; l'attaque est alors un peu plus lente. Voici le mode opératoire suivi :

1° *Alliages facilement attaquables par HCl.* — Attaquer l'alliage en copeaux par HCl ($D = 1,17$) au $1/5$ ou par du chlorure double de cuivre et de potassium. Pour 1 gr. d'alliage, prendre 5 cc. d'HCl ou 5 gr. de chlorure et chauffer. En 2 ou 3 heures, l'attaque est terminée. Filtrer, laver à fond pour séparer le fer ; sécher, calciner dans une capsule de platine tarée ; chasser la silice par quelques gouttes d'acide fluorhydrique ; chauffer ensuite à 350 degrés jusqu'à poids constant. Le vanadium est alors complètement transformé en acide vanadique. A une température plus élevée, l'acide perd de l'oxygène. Le corps obtenu peut être considéré comme de l'acide vanadique pur. Pour s'assurer qu'il ne reste pas de fer avec le vanadium, dans le cas d'une attaque incomplète ou de la présence de composés (silicates, etc.) inattaquables par HCl, on redissout le contenu de la capsule avec la plus petite quantité possible de SO^4H^2 étendu ; on traite par l'hydrogène sulfuré et l'on ajoute en même temps quelques gouttes d'ammoniaque ; s'il se forme un précipité appréciable de sulfure de fer, on peut, soit doser le fer par la méthode habituelle de filtration du sulfure, soit peser à nouveau l'acide vanadique en évaporant à sec le vanadate d'ammoniaque et calcinant à 350 degrés. Dans le cas d'un précipité faible, ces précautions sont inutiles. L'auteur a obtenu de très bons résultats, par fusion avec la soude, par attaque à l'HCl et par l'attaque au chlorure double.

2° *Alliages difficilement attaquables par HCl.* — Traiter l'alliage en copeaux par AzO^3H ; séparer le cuivre, s'il y a lieu, par électrolyse en solution nitrique. La solution dans laquelle on a dosé le cuivre est évaporée à siccité, redissoute par quelques gouttes de SO^4H^2 étendu et traité par l'hydrogène sulfuré ; après quelques minutes de passage et tout en maintenant le courant gazeux, on ajoute de l'ammoniaque en quantité juste suffisante pour précipiter le fer, l'alumine, etc. ; on filtre rapidement avec les précautions d'usage ; on évapore à siccité la solution de vanadate d'ammoniaque, et, dans une capsule tarée, on chauffe à 350 degrés jusqu'à poids constant ; à cette température, le vanadate d'ammoniaque se transforme intégralement en acide vanadique.

L. L.

Emploi du bioxyde de plomb en analyse. — M. BOGDAN (*Bull. Soc. chim.* du 20 juin 1903, p. 594). — L'auteur préconise l'emploi du bioxyde de plomb en poudre pour éliminer le sulfhydrate d'ammoniaque, lorsqu'il est utile de se débarrasser de ce sel. Ordinairement, lorsqu'on a séparé des métaux au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque et qu'on veut éliminer l'excès de ce réactif, on rend la solution acide par HCl, et l'on fait bouillir ; dans ces conditions, la décomposition du sulfhydrate est lente, et la filtration est difficile, par suite de l'état de division extrême dans lequel se trouve le soufre précipité. En ajoutant, au contraire, du bioxyde de plomb en poudre à la solution, il se forme rapidement du sulfure de plomb et de l'ammoniaque. La réaction se produit à froid, mais il est préférable de chauffer pendant quelques minutes la solution au bain-marie ; on filtre ensuite, pour enlever le sulfure de plomb et l'excès de bioxyde.

L'auteur s'est assuré que les bases alcalino-terreuses ne sont pas entraînées par le sulfure de plomb et que la liqueur filtrée ne renferme pas de plomb.

Emploi de l'acide formique pour l'analyse des silicates. — M. A. LECLÈRE (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 6 juillet 1903). — Après la fusion avec l'une quelconque des bases qui sont employées pour rendre le silicate attaquant par les acides, on traite la matière par une quantité convenable d'eau bouillante, dans laquelle on verse immédiatement de l'acide formique, de manière à obtenir finalement un liquide renfermant environ 5 p. 100 d'acide formique libre, et l'on maintient ce liquide à 100 degrés pendant deux jours.

La silice et même l'acide titanique se précipitent intégralement, sans passer par l'état gélatineux, et peuvent alors être facilement séparés par filtration. En neutralisant par l'eau ammoniacale le liquide filtré et en le portant de nouveau à la température de l'ébullition, on détermine la précipitation complète du fer et de l'alumine, sans autre entraînement que celui de la base en excès qui a été employée pour rendre attaquant le silicate.

La filtration est facile. La précipitation du fer à l'état de formiate est connue depuis longtemps ; celle de l'alumine s'effectue également, et il est facile de le constater en opérant simplement sur de l'alun de potasse dissous dans l'eau chaude et additionné successivement d'acide formique et d'ammoniaque jusqu'à neutralisation. On précipite ainsi toute l'alumine, et l'évaporation à siccité du liquide fournit toute la potasse de l'alun.

En combinant l'emploi de l'acide formique à celui de l'oxyde

de plomb, on obtient une méthode d'analyse permettant de déterminer facilement et avec précision tous les éléments d'un silicate.

Nouvelles réactions colorées du pyramidon. — M. BARRAL (*Bulletin de pharmacie de Lyon* de mai 1903). — M. Barral a constaté que le pyramidon donne les réactions suivantes, qui n'ont pas encore été signalées :

Avec le persulfate de soude, une solution aqueuse de pyramidon donne une coloration bleu-violacé, qui vire au violet, puis au rouge, au rose et finalement au jaune.

On obtient la même série de colorations, lorsqu'à une solution neutre ou alcaline de pyramidon, additionnée de bioxyde de sodium, on ajoute goutte à goutte de SO^4H^2 étendu.

Avec l'eau bromée ou iodée, on obtient une coloration violette, qui passe au rose, puis au jaune.

Avec le réactif Mandelin (solution sulfurique de vanadate d'ammoniaque), on observe une coloration brun-acajou, qui passe au vert-olive, puis au vert clair ; en chauffant, le mélange devient vert, puis jaune-brun et brun, avec formation d'un précipité brun.

Le réactif Fluckiger (bichromate de potasse et SO^4H^2 dilué) donne une coloration brune, qui passe au vert-olive stable.

Recherche de la quinine dans les liquides de l'organisme à l'aide de ses propriétés fluorescentes. — M. DENIGÈS (*Journal de pharmacie et de chimie* du 1^{er} juin 1903). — On sait que la quinine, en solution sulfurique, présente une fluorescence bleuâtre, appréciable à la lumière solaire ; cette fluorescence est visible à la lumière de l'arc électrique, mais elle n'est pas perceptible à toute autre lumière artificielle. M. Denigès a, toutefois, constaté qu'à la lumière obtenue en brûlant un petit ruban de magnésium, lumière qui est, comme on le sait, très riche en radiations chimiques, on peut observer la fluorescence, de jour et de nuit, d'une façon très nette, même dans les liquides ne renfermant pas plus de 2 milligr. de quinine, dissoute, à l'état de sulfate, dans 1 litre d'eau ; on peut même déceler la quinine dans des solutions ne contenant que des fractions de milligr. par litre, en se servant de la méthode des dissolvants.

M. Denigès a mis à profit cette propriété pour rechercher la quinine dans les liquides de l'organisme.

1^o *Urine*. — On prend 10 cc. d'urine, qu'on additionne de 15 cc. d'éther ; on agite ; on ajoute 10 gouttes d'ammoniaque, et l'on agite de nouveau ; on sépare la couche étherée, qu'on filtre ; on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100 ; on agite, et l'on allume le

ruban de magnésium, qu'on approche un peu obliquement, à 6 ou 8 centimètres du tube, en ayant soin d'interposer un écran entre l'œil et le magnésium ; on aperçoit la fluorescence lorsque l'urine ne renferme pas plus de 1/2 milligr. par litre.

2° *Salive*. — On opère comme pour l'urine, mais en portant à 20 cc. le volume de l'éther à employer. La limite de sensibilité est de 1 milligr. d'alcaloïde par litre.

3° *Bile*. — La bile, alcalinisée ou non, cède à l'éther une substance qui lui communique une fluorescence bleu-violacé, mais qui, à l'encontre de la quinine, ne rend pas l'éther fluorescent ; cette substance ne passe pas dans l'eau sulfurique, de sorte que, en opérant comme pour la salive, la couche éthérée seule est fluorescente lorsque la bile ne contient pas de quinine ; si la bile renferme de la quinine, la couche aqueuse et la couche éthérée sont toutes deux fluorescentes.

4° *Sang*. — 10 cc. de sang, oxalaté ou fluoré, sont additionnés de 10 cc. d'une solution récente de métaphosphate de soude à 5 p. 100 et de 3 à 5 cc. de SO^4H^2 au 1/2 en volume ; on ajoute de l'eau en quantité suffisante pour obtenir un volume de 20 à 25 cc. ; on agite ; on porte au bain-marie et l'on filtre ; le filtratum est alcalinisé avec 10 à 12 gouttes d'ammoniaque et additionné de 15 cc. d'éther ; on achève alors l'opération comme pour l'urine. Sensibilité : 1 milligr. de quinine par litre.

5° *Lait*. — On prend 20 cc. de lait, qu'on additionne de 10 cc. de solution de métaphosphate de soude à 5 p. 100 et de 10 cc. d'eau ; on fait bouillir, et l'on ajoute 2 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100 en volume ; on porte de nouveau à l'ébullition ; on filtre ; on additionne le filtratum de 10 à 12 gouttes d'ammoniaque, et l'on procède ensuite comme pour l'urine. Même sensibilité que pour le lait.

6° *Viscères*. — Après pulpage et macération dans SO^4H^2 à 1 p. 100, on filtre, et l'on traite le liquide comme on fait pour le sang.

7° *Préparations pharmaceutiques*. — On peut appliquer cette méthode à la recherche de la quinine dans les préparations pharmaceutiques de quinquina. Pour un extrait de quinquina, par exemple, on en fait dissoudre 30 à 40 centigr. dans 25 cc. d'eau chaude ; on ajoute 10 à 12 gouttes d'ammoniaque ; on filtre ; on prend 10 cc. de filtratum, qu'on additionne de 15 cc. d'éther ; on agite ; on sépare la couche éthérée, qu'on additionne de 5 à 6 cc. de SO^4H^2 à 5 p. 100, et l'on examine à la lumière du magnésium le contenu du tube.

Détermination chimique du degré alcoolique des vins. — M. E. MARTIN (*Moniteur scientifique* d'août 1903, p. 570). — Le procédé que propose l'auteur est fondé sur la transformation complète de l'alcool en acide acétique sous l'ac-

tion du bichromate de potasse en milieu sulfurique, oxydation qui se produit suivant l'équation :



On peut opérer soit sur le produit de la distillation du vin, soit sur le vin lui-même. Dans ce dernier cas, pour tenir compte du pouvoir réducteur des substances fixes contenues dans le vin, il faut faire une seconde détermination sur le vin, après qu'il a été privé d'alcool par une ébullition suffisamment prolongée.

L'auteur emploie une solution titrée de bichromate de potasse contenant 42 gr. 6087 de sel pur et sec par litre. 1 cc. de cette solution correspond à 0 gr. 04 d'alcool.

On mesure 10 cc. du vin à essayer, qu'on verse dans une fiole jaugée de 50 cc.; on amène, avec de l'eau distillée, le volume à 50 cc.; on mélange, et l'on mesure 10 cc. de cette solution (soit 2 cc. de vin), qu'on introduit dans un ballon de 100 cc. environ; on ajoute 25 cc. de la solution titrée de bichromate et 10 cc. de SO^4H^2 concentré; sans donner à la masse le temps de se refroidir, on distille le vin en chauffant, tout d'abord, d'une façon modérée, puis plus rapide, jusqu'à réduction du volume à 3 cc. environ; pendant tout le temps de la distillation, on agite le ballon; l'opération dure environ 5 minutes; on laisse refroidir, puis on transvase le contenu du ballon dans un verre à pied, dans lequel on ajoute l'eau provenant des lavages du ballon; le titrage s'effectue au moyen d'une solution ferreuse (92 gr. de sulfate double de fer et d'ammoniaque par litre), en se servant de ferricyanure de potassium comme indicateur et en procédant par touches selon les règles connues.

Soit T, le titre de la solution de fer, c'est-à-dire le nombre de cc. de cette solution correspondant à 25 cc. de solution oxydante;

N, le nombre de cc. utilisés pour réduire l'excès de bichromate de l'essai;

P, le poids d'alcool en gr. par litre;
on aura :

$$P = a \times \frac{T - N}{T} .$$

Le coefficient a est égal à :

$$\begin{array}{ccc} 125 & \text{pour une prise d'essai de} & 2 \text{ cc. de vin.} \\ 150 & \text{—} & \text{—} & 1 \text{ cc. —} \end{array}$$

Si le vin a un titre alcoolique supérieur à 12°, il faut opérer sur 1 cc. seulement.

Cette méthode permet de doser l'alcool à 0°06 près; elle est donc beaucoup plus sensible que la méthode par distillation; elle est aussi beaucoup plus rapide.

Emploi de l'iodure de potassium pour caractériser le sirop de baume de tolu. — (MM. ASTRUC et CAMBE (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 avril 1903). — Suivant le Codex, le sirop de tolu doit être préparé en se servant du liquide résultant de la digestion du baume de tolu ; on a proposé deux autres procédés, dont l'un consiste à précipiter par l'eau la teinture de baume de tolu, à filtrer et à se servir du filtratum pour la préparation du sirop, tandis que l'autre consiste à faire le sirop avec le produit obtenu de la distillation de l'eau sur le baume de tolu.

Si l'on ajoute un alcali (potasse, chaux, codéine, etc.) au sirop de tolu du Codex, il se produit une coloration jaune-verdâtre, qui disparaît par addition d'un acide.

La même coloration se produit avec le sirop préparé par précipitation ; le sirop préparé par distillation ne donne aucune coloration.

La coloration ne se produit que lorsque l'acidité du sirop est neutralisée par l'alcali ; aussi la quantité d'alcali à ajouter varie-t-elle suivant le baume de tolu et suivant le mode de préparation.

Lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium à du sirop de tolu préparé par digestion, il se produit également une coloration jaune ; M. Lermigeaux avait pensé que cette coloration était due au carbonate de potasse que contient généralement l'iodure de potassium ; mais M. Ferrand a montré que la coloration se produit avec l'iodure de potassium chimiquement pur, exempt d'iodate et de carbonate de potasse, et les expériences de MM. Astruc et Cambe ont confirmé celles de M. Ferrand.

Lorsqu'on opère avec l'iodure de potassium pur, la coloration jaune ne disparaît pas par addition d'acide ; cette coloration est due à de l'iode mis en liberté, ainsi qu'il est facile de s'en rendre compte au moyen d'empois d'amidon récemment préparé.

Le sirop de tolu préparé par précipitation de la teinture ne se colore pas au contact de l'iodure de potassium pur ; la teinte jaune se produit avec l'iodure contenant une quantité suffisante de carbonate alcalin pour saturer l'acidité du sirop ; mais alors l'addition d'un acide fait disparaître la coloration.

Aucune coloration ne se produit avec le sirop obtenu au moyen d'un distillatum, quel que soit l'iodure de potassium ajouté à ce sirop.

Il semble donc que le sirop de tolu préparé par digestion contient, outre le produit verdissant par les alcalis, une substance spéciale, qui n'est ni l'acide benzoïque, ni l'acide cinnamique, et qui agit sur l'iodure de potassium pour mettre de l'iode en liberté.

Les faits constatés par MM. Astruc et Cambe permettent de

caractériser le sirop de tolu et de reconnaître le procédé auquel on a eu recours pour le préparer.

On prend 5 cc. de sirop, auquel on ajoute 2 cc. de solution d'iodure de potassium et un peu d'empois d'amidon ; s'il se produit une coloration bleue, c'est que le sirop est préparé par digestion, c'est-à-dire conformément aux prescriptions du Codex.

S'il ne se produit pas de coloration bleue, on prend 5 cc. de sirop, qu'on additionne de 2 cc. de solution de potasse ; s'il se produit une coloration verdâtre, c'est que le sirop est préparé par précipitation de la teinture.

S'il ne se produit aucune coloration, c'est que le sirop est préparé par distillation.

Dosage de l'acide oxalique dans l'urine. — M. ALBAHARY (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 29 juin 1903). — L'auteur propose la méthode suivante pour le dosage de l'acide oxalique et des oxalates préformés dans l'urine : on prend l'urine de vingt-quatre heures, qu'on verse dans une capsule et qu'on additionne de 50 cc. d'une solution de carbonate de soude au dixième ; on concentre au bain-marie ; lorsque le volume est réduit au tiers, on ajoute 20 cc. d'une solution contenant 10 parties de chlorure de magnésium et 20 parties de chlorure d'ammonium pour 100 ; on précipite ainsi les phosphates ; on ajoute ensuite du noir animal lavé, qui entraîne les matières mucilagineuses dont la présence rendrait la filtration longue et ennuyeuse ; en même temps, la totalité de l'acide urique est aussi entraînée ; on concentre jusqu'à réduction du volume au quart du volume primitif ; on filtre à la trompe ; on ajoute au filtratum de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, et l'on abandonne au repos pendant douze heures ; on filtre de nouveau, et l'on ajoute au filtratum du chlorure de calcium en petit excès et de l'acide acétique jusqu'à réaction faiblement acide ; on abandonne au repos pendant douze heures ; l'oxalate de chaux se précipite ; on le recueille sur un petit filtre.

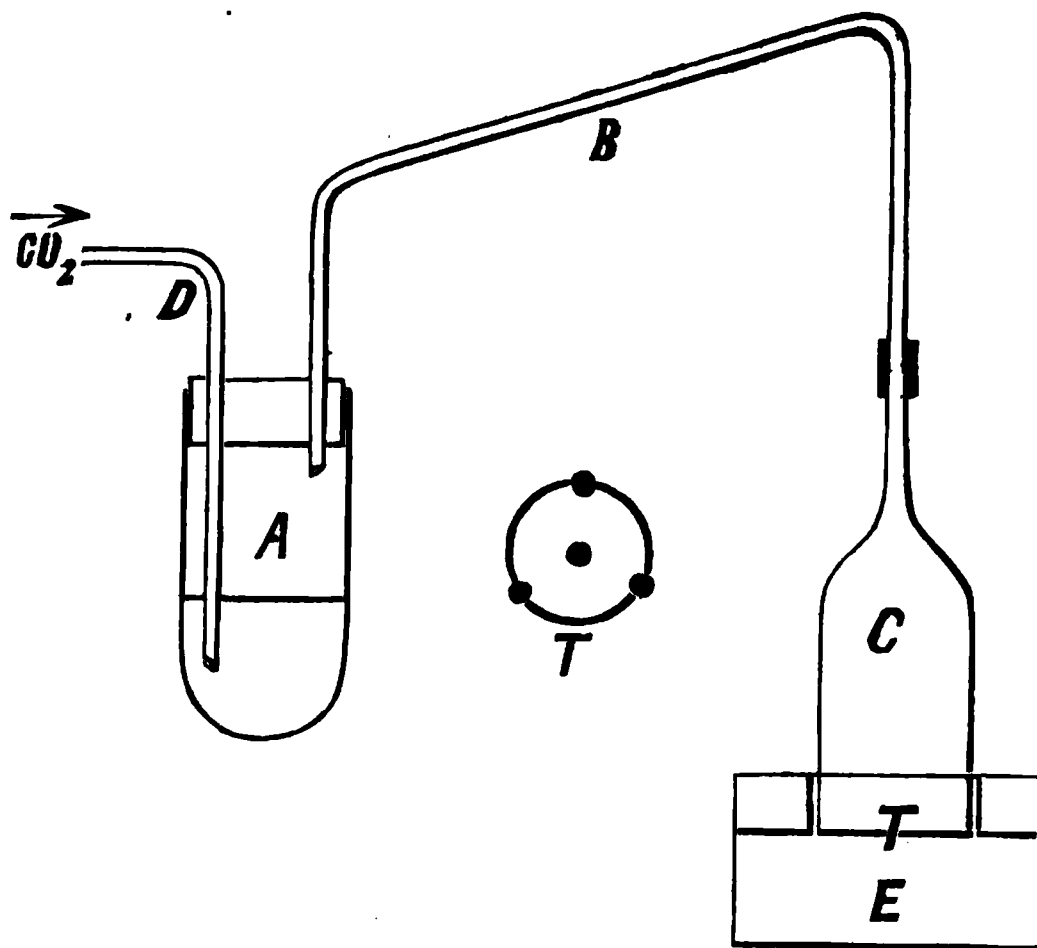
Pour doser l'acide oxalique, on peut ou bien dissoudre l'oxalate de chaux sur le filtre à l'aide de SO^4H^2 dilué et titrer le filtratum par le permanganate de potasse, ou bien calciner le filtre, afin de transformer l'oxalate de chaux en chaux et calculer l'acide oxalique correspondant.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Appareil pour la détermination colorimétrique de l'acide arsénieux. — M. J. MAI (*Chemisches Repertorium*, n° 27, p. 265, 1902. Supplément à la *Chem. Zeit.*, n° 82). — Le principe de la détermination colorimétrique de l'acide arsénieux repose sur ce fait que le chlorure d'arsenic, qui est très volatil, distille et se précipite sous la forme de sulfure d'arsenic sur un morceau d'étoffe plongeant dans une solution d'hydrogène sulfuré.

L'appareil imaginé par l'auteur se compose d'un petit vase à réaction à parois épaisses A, dans lequel l'acide arsénieux, chauffé avec précaution avec HCl de densité 1,19, donne du chlorure d'arsenic ;

celui-ci distille par le tube B et se rend dans un récipient C, entraîné par un courant régulier d'acide carbonique, qu'on fait arriver par D ; le bord inférieur de C est enduit, sur sa face intérieure, avec de la vaseline, et une étoffe humide T en garnit l'ou-



verture ; dans celle-ci, on ménage quelques petits trous, faits avec une épingle ; avant de commencer l'opération, on fait passer le courant d'acide carbonique pendant cinq minutes, puis on place le vase E, rempli d'eau saturée d'hydrogène sulfuré près de C, de manière que l'étoffe soit entièrement mouillée.

Le vase A est chauffé en surveillant l'ébullition, qui doit être lente ; au bout de quelques instants, la face intérieure de l'étoffe se recouvre d'un précipité de sulfure d'arsenic, dont l'épaisseur est proportionnelle à la teneur en arsenic ; vers la fin de l'opération, on élève la température, mais en veillant à ce que HCl ne distille pas.

La durée d'une opération demande une heure au plus ; lors-

que celle-ci est terminée, on enlève le vase contenant l'hydrogène sulfuré ; on détache l'étoffe humide du récipient C, puis on la sèche.

Avec cette méthode, on caractérise 1/10 de milligr. d'arsenic, et l'on peut apprécier la valeur des précipités donnés par des quantités d'arsenic variant de 0 milligr. 1 à 0 milligr. 6.

Nouvelle méthode de titrage des iodures alcalins. — M. P. FELGENAUER (*Pharmanutische Zeit.*, 1902, p. 988). — On a proposé de titrer les iodures alcalins en les oxydant par un excès de permanganate de potasse et en dosant l'excès de ce dernier au moyen de l'hyposulfite de soude. Ce procédé ne donnant pas toujours des résultats concordants, l'auteur propose la méthode suivante : on se sert encore du permanganate de potasse en excès pour transformer l'iodure alcalin en iodate ; on prend 0 gr. 0774 de l'iodure à essayer et 0 gr. 50 de carbonate de potasse, qu'on dissout à chaud dans 200 cc. d'eau ; on mêle cette solution chaude à une autre solution également chaude de 0 gr. 20 de permanganate dans 100 cc. d'eau distillée ; la liqueur doit rester rose. (L'addition du carbonate de potasse a pour but d'empêcher la précipitation d'une partie de l'iode à l'état d'iodate manganoux insoluble).

On détruit l'excès de permanganate de potasse à l'aide de quelques gouttes d'alcool, qu'on ajoute dans la liqueur portée à l'ébullition, jusqu'à ce que celle-ci devienne incolore ; on prend 100 cc. de cette liqueur, qu'on additionne d'iodure de potassium et qu'on acidifie ensuite avec l'acide sulfurique dilué ; il se forme alors de l'acide iodique et de l'acide iodhydrique, qui réagissent l'un sur l'autre pour donner de l'iode ; cet iode se dissout à la faveur de l'iodure en excès, et on le titre à l'aide de l'hyposulfite de soude.

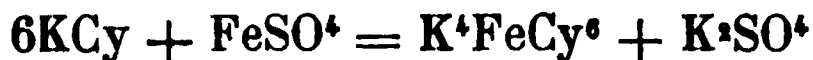
Comme l'iode d'un iodate alcalin n'est mis en liberté que si cet iodate se trouve en présence de 5 molécules d'iodure, il s'ensuit que la quantité d'iode indiquée par le titrage est égale à six fois la quantité de l'iode de l'iodate ; il faut donc prendre le sixième de la quantité constatée par le titrage.

D'après l'auteur, sa méthode permet de titrer l'iode des iodures en présence des chlorures et des bromures, qui ne sont pas oxydés par le permanganate de potasse ; on peut également opérer en présence de matières organiques ; il suffit, alors, d'augmenter la proportion de permanganate de potasse.

Analyse des cyanures. — M. A. ADAIR (*Eng. and Mining Jour.*, 1903, p. 563). — 10 gr. du cyanure à analyser sont dissous dans une fiole de 1 litre, à l'aide de 200 cc. d'eau distillée ; on ajoute 2 cc. d'une solution de potasse caustique pure à 25 p. 100

et une quantité de solution de sulfate ferreux contenant 12 gr. de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, par petites portions, en agitant soigneusement.

La réaction qui se produit est la suivante :



On ajoute ensuite une solution de SO_4H^2 à 20 p. 100, jusqu'à formation de bleu de Prusse. On met un excès de 15 cc. de SO_4H^2 , puis un léger excès de solution saturée de permanganate de potassium, qu'on ajoute jusqu'à coloration persistante. On doit ajouter environ 15 cc. de SO_4H^2 pour chaque gr. de permanganate de potassium employé.

Si l'échantillon contient beaucoup de sulfocyanure, on laisse digérer pendant un quart d'heure. La réaction est la suivante :



On ajoute ensuite une quantité de solution de sulfate ferreux renfermant 15 gr. de ce sel, puis 15 cc. de solution de potasse caustique. On agite ; on complète à un litre, et l'on mélange.

La réaction est la suivante :



On filtre sur un filtre à plis ; on prélève 500 cc. ; on ajoute 20 cc. de SO_4H^2 à 20 p. 100, et l'on titre au moyen d'une solution de permanganate de potassium décime (1 cc. = 0 gr. 156 de Cy).

La solution est titrée avec du ferrocyanure de potassium pur. Pour cela, on dissout 3 gr. de ce sel dans 300 cc. d'eau ; on ajoute 15 cc. de SO_4H^2 à 20 p. 100. Soit N le nombre de cc. employés, la formule

$$\frac{880 \times 3}{157,9 \times N}$$

donnera la teneur en gr. de Cy par cc. de solution de permanganate.

P. T.

Rapport de la Commission des indicateurs du Congrès international de chimie appliquée. —

M. G. LUNGE (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1903, p. 145) — Cette Commission, composée de MM. Engel, Wolff (de Paris) et Mestre (de Bordeaux) et présidée par Lunge, donne la préférence absolue à l'emploi du méthylorange pour le titrage des acides forts et de la phénolphtaléine pour le titrage des acides faibles. Il n'y a que pour le titrage des acides borique (Wolff) et oxalique que le méthylorange ne donne pas de résultats très précis.

Recherche microchimique et différenciation des phénols. — M. H. BEHRENS (*Zeits. für analytische Chemie*, 1903, p. 141). — 1. **Caractères généraux.** — *a)* Tous les phénols peuvent être volatilisés, distillés ou sublimés sans décomposition.

b) Les phénols monovalents sont difficilement solubles dans l'eau, tandis que les plurivalents sont plus facilement solubles ; les solutions sont sans action sur le papier de tournesol. Tous les phénols sont facilement dissous par la potasse ou la soude et déplacés de leurs combinaisons avec les alcalis par l'acide carbonique ou le carbonate d'ammoniaque. Les acides amidés et carbopyridiques se comportent de même.

c) Dans un dissolvant approprié (benzol, alcool, acide acétique), les phénols forment avec la benzoquinone des produits d'addition colorés (quinhydrones), qui se distinguent par un fort polychroïsme. Les phénols qui sont alkylés dans le groupe hydroxyle n'ont pas cette propriété. Les quinhydrones des *p*-phénols cristallisent facilement et sont très stables. Les quinhydrones de *m*-phénols cristallisent moins facilement et la formation de quinhydrones des *o*-phénols est entravée par la tendance à la condensation.

d) Tous les phénols forment, avec l'acide diazobenzensulfonique, en solution alcaline, des combinaisons oxyazoïques jaunes ou rouges, solubles dans les alcalis. Les combinaisons sodiques précipitent à l'état cristallisé, par addition de chlorure de sodium. HCl provoque la séparation des acides sulfoniques, qui sont difficilement solubles et peu colorés.

II. Caractères de groupes. — *a)* Pour la séparation des *phénols mono* et *plurivalents*, on met à profit la grande oxydabilité de ces derniers. On emploie généralement une solution ammoniacal-argentique alcaline, ce qui exige quelque habitude, car cette solution est réduite à chaud par le phénol, et, d'autre part, à la température ordinaire, la résorcine n'y produit qu'une modification à peine sensible.

Le bichlorure de mercure, en présence du carbonate de sodium, est réduit par les phénols, qui donnent une coloration rouge brique. Avec le pyrogallol et l'hydroquinone, cette coloration est presque instantanée ; avec la phloroglucine, il faut chauffer un peu ; avec le phénol, il faut ajouter beaucoup de carbonate et chauffer pendant longtemps pour obtenir une coloration rouge.

Tous les phénols réduisent le réactif préparé avec le ferricyanure de potassium et le chlorhydrate de quinoléine ; en solution acide, on observe des différences notables dans la façon dont se comportent les différents phénols. On prépare le réactif en dissolvant un peu de chlorhydrate de quinoléine dans HCl très étendu et ajoutant assez de ferricyanure de potassium pour qu'une goutte paraisse colorée en jaune pâle. Dans cette goutte, le pyro-

gallol, la catéchine, l'hydroquinone donnent une réaction à la température ordinaire; autour du cristal de pyrogallol et de la catéchine, il se forme une tâche foncée, tandis qu'avec l'hydroquinone, le liquide est décoloré. Sous le microscope, on voit se former des cubes et des croix de ferrocyanure de quinoléine (jusqu'à 80 μ .) et, avec le pyrogallol, des losanges pointus couleur chocolat (300 μ .), qui sont probablement de la purpurogalline; avec la catéchine, des bâtonnets rhomboïdes, de couleur jaunelaiton, fortement polarisants et des croix mesurant 200 μ .; sur les cristaux d'hydroquinone, il se forme des aiguilles et des barrettes noires de quinhidrone. La phloroglucine réduit lentement, mais complètement à la température ordinaire, en décolorant le liquide. L'orcine agit de même, en donnant de grosses pelotes de cristaux entrecroisés, puis un produit d'oxydation rouge. La résorcine n'exerce aucune action notable à la température ordinaire; à chaud, il y a réduction complète, avec formation d'un produit d'oxydation rouge. Avec le m-crésol, la réduction reste incomplète après des chauffages répétés; avec le phénol, elle est si faible qu'on peut l'attribuer à des impuretés crésyliques. Les xylénols et le β -naphthol sont également indifférents à chaud, tandis que l' α -naphthol produit rapidement, à la température ordinaire, une forte séparation de cristaux de ferrocyanure de quinoléine.

Ce qui précède montre que les essais de réduction avec les phénols peuvent conduire à des erreurs et que, dans les cas douteux, il faut s'adresser à la méthode de séparation.

b) Les *naphthols* se combinent à l'acide picrique, et ces combinaisons se séparent, lorsqu'il n'y a pas trop d'homologues du phénol, en aiguilles de couleur orangé, qu'on peut facilement différencier, par la couleur et le dichroïsme, des aiguilles jaunes non dichroïques de l'acide picrique ajouté en excès.

c) Les *orthophénols* plurivalents sont caractérisés par la façon dont ils se comportent avec le chloranile (tétrachloroquinone), l'acétate de plomb et la chaux.

1° Lorsqu'on fond de la catéchine ou du pyrogallol avec du chloranile, il se produit une coloration bleu sale. Si l'on chauffe le produit de cette fusion avec de l'acide acétique, la coloration disparaît, et il cristallise des tablettes incolores, analogues, comme forme et grosseur, aux cristaux de gypse, presque insolubles dans l'eau. On ne peut différencier ainsi la catéchine et le pyrogallol. Le gaïacol et l'eugénol dissolvent le chloranile avec une coloration brun-rouge et violette, mais ne donnent pas de cristaux en chauffant avec l'acide acétique.

2° L'acétate de plomb donne, dans les solutions, même étendues, de catéchine et de pyrogallol, un précipité blanc. Lorsqu'on ajoute de l'acétate solide dans une solution diluée et qu'on laisse la précipitation se propager lentement, le pyrogallate cristallise

en tablettes et étoiles opaques de $40\ \mu$. Le catécholite de plomb est une poudre qui, par sa précipitation lente, forme des pelotes de 6 à $10\ \mu$. ; il est plus difficilement soluble dans l'acide acétique que le pyrogallate.

Dans les solutions concentrées de phloroglucine et d'orcine, l'acétate de plomb donne, après un temps assez long, des bâtonnets qui peuvent se former en pelotes (jusqu'à $600\ \mu$.). Les solutions concentrées d'hydroquinone restent très longtemps limpides après l'addition d'acétate de plomb; enfin, il se sépare des prismes obliques de $400\ \mu$. Dans les solutions de résorcine, l'acétate de plomb ne donne rien, même en desséchant. Les solutions de gaïacol et d'eugénol dans l'alcool dilué se troublent faiblement avec l'acétate de plomb, mais le trouble ne va pas jusqu'à la formation d'un précipité visible.

3° La chaux hydratée, à l'état de lait de chaux clair, donne, dans les solutions chaudes et concentrées des phénols, des précipités qui, dans des conditions favorables, cristallisent avec des formes caractéristiques. La catéchine donne des pointes incolores, groupées en étoiles ($400\ \mu$) et, avec excès du réactif, des feuilletts carrés blancs ($60\ \mu$), la plupart du temps arrondis; à l'air, ils prennent une couleur verdâtre, par suite de l'oxydation. Le pyrogallol donne des pointes analogues, mais il est difficile de les voir, car elles se changent très rapidement en grains violets et bruns de produits d'oxydation. Le gaïacol (dissous dans l'alcool dilué) donne des losanges nettement limités, incolores ($50\ \mu$), ayant un angle aigu de 80° ; avec l'eugénol, on observe des bâtonnets qui forment souvent de petites étoiles ($12\ \mu$). La phloroglucine donne des bâtonnets de $15\ \mu$, qui ne sont pas décomposés par recristallisation.

Le gaïacol et l'eugénol réagissent mieux avec le lait de chaux, en présence du phénol et du m-crésol, que s'ils sont dissous seuls dans l'eau, et donnent alors de plus gros cristaux; le gaïacol donne des hexagones de $100\ \mu$ et l'eugénol des aiguilles de $40\ \mu$. La catéchine, en présence du phénol, ne donne pas de cristaux, mais des flocons vert foncé. Les naphthols exercent toujours une action perturbatrice sur la réaction avec le lait de chaux. Quelques essais avec l'hydrate de baryte n'ont pas réussi: la catéchine donna, avec un excès de réactif, des bâtonnets en forme de lancettes ($300\ \mu$). Le gaïacol donna de petites étoiles de $40\ \mu$; l'eugénol des petits grains et de très petites étoiles.

d) *Paraphénols*. — Ces corps sont très bien caractérisés par l'oxydation en quinones ou, avec une quantité insuffisante d'agent oxydant, en quinhydrones vivement colorées. Le permanganate de potassium et le dichromate d'ammonium agissent instantanément en solution acide; le nitrite de potassium avec AzO^3H , le ferricyanure de potassium et le chlorure de fer agissent plus lentement.

e) Pour caractériser les *métaphénols*, on peut utiliser leurs combinaisons tribromées, difficilement solubles et bien cristallisables, qu'on obtient par addition d'eau de brome ou de brôme dissous dans HCl; il faut éviter un excès de réactif. Les précipités, colorés en jaune par un excès de brome, sont chauffés avec une goutte d'acide formique pour être ramenés à l'état de combinaisons tribromées; s'ils sont enchevêtrés ou grumeleux, on les dissout dans l'alcool dilué, et ils cristallisent par refroidissement. Les combinaisons tribromées du phénol et des naphthols, qui cristallisent aussi facilement, peuvent, sans se décomposer, être dissous dans l'ammoniaque et cristallisés de cette solution, tandis que les combinaisons bromées des phénols plurivalents sont changées en substances amorphes brunes ou rouges. L'hydroquinone est d'abord oxydée en quinone par l'eau de brome, et cette quinone est transformée en bromanile par absorption de brome. Les solutions diluées de catéchine et de pyrogallol sont colorées en jaune ou jaune-brun par le brome, mais sans se troubler; si l'on concentre, il se sépare des gouttes huileuses brunâtres. On obtient aussi des produits de bromuration huileux ou difficilement cristallisables avec le gaïacol, l'eugénol et les crésols; pour le gaïacol, la coloration rouge à la bromuration (et à la nitration) peut servir de caractère; l'apparition de produits de bromuration huileux est souvent très perturbatrice, car elle s'oppose à la cristallisation des autres combinaisons bromées citées plus haut.

III. Méthodes de séparation; séparation des groupes. — a) L'agitation avec l'eau peut permettre de séparer approximativement les *phénols plurivalents* des *phénols monovalents*; il faut se rappeler que les solutions concentrées de résorcine et de pyrogallol peuvent dissoudre du phénol et du crésol et que le phénol est dissous par l'eau dans la proportion de 1 pour 15. Pour tourner cette difficulté, on dissout le mélange de phénols dans 3 fois son volume de benzine (en présence de la catéchine, on prend du tétrachlorure de carbone); on ajoute autant d'eau, et l'on agite jusqu'à formation d'un liquide laiteux, dont la séparation se fait ensuite assez vite; les phénols monovalents sont retenus par la benzine, tandis que les autres passent dans l'eau; on traite encore la benzine par l'eau, afin d'enlever un peu de catéchine et de résorcine; la benzine peut dissoudre aussi de l'anisol, du phénétole, du gaïacol et de l'eugénol.

b) Séparation des *orthophénols plurivalents*. La solution aqueuse obtenue en a est débarrassée, par chauffage, des petites quantités de phénols monovalents et de la benzine, puis additionnée d'acétate de plomb en excès, pour précipiter la catéchine et le pyrogallol. Si l'on laisse la cristallisation se faire lentement, le pyrogallol peut se reconnaître par la formation de bâtonnets (40μ). Le précipité est facile à laver; il est décomposé par

$\text{SO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$; la bouillie est mélangée avec du carbonate de calcium et desséchée, puis soumise à la sublimation. Du produit de la sublimation on extrait la catéchine par la benzine. Pour éviter des pertes, on peut supprimer la sublimation et extraire d'abord la catéchine par la benzine, puis le pyrogallol par l'alcool.

c) Séparation et recherche de l'*hydroquinone*. Le liquide séparé en *b* des combinaisons plombiques insolubles est débarrassé du plomb par l'hydrogène sulfuré ou le sulfate de sodium ; on évapore la nouvelle solution, et l'on extrait du résidu la résorcine par la benzine. Lorsqu'il n'y a que de l'hydroquinone, on évapore simplement la solution plombique, et l'on sépare du résidu l'hydroquinone et une partie des métaphénols par sublimation. Si l'on a séparé la résorcine par la benzine, on dissout l'hydroquinone et la phloroglucine par l'alcool ; on évapore l'alcool et l'on dissout le résidu dans très peu d'eau ; dans cette solution ou dans celle du sublimat, on ajoute de la benzoquinone en petits cristaux ; on fait d'abord un essai sur une goutte ; en présence de l'hydroquinone ; les cristaux de benzoquinone se recouvrent d'un enduit noir ; on ne peut atteindre une décoloration complète, parce que le réactif et la quinhydrone ne sont pas insolubles dans l'eau et que leur solubilité est augmentée en présence des métaphénols. Il ne faut pas chauffer pour favoriser la réaction, car on court alors le risque de transformer, par l'oxydation des métaphénols, la benzoquinone en hydroquinone ; à la fin de la précipitation, on trouve de plus gros cristaux, en forme de bâtonnets à angles obliques de 500μ et ayant l'angle aigu égal à 60° . En présence de la résorcine, les cristaux en contiennent des quantités notables et sont à angles droits.

Si l'essai préliminaire avec la benzoquinone ne donne qu'une coloration, mais pas de précipitation de cristaux de quinhydrone, on distille une partie de la substance avec $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$ dilué et du bioxyde de manganèse, pour transformer l'hydroquinone en quinone, qui se réunit dans les premières gouttes du distillatum.

d) Pour séparer les *métaphénols* à l'état de combinaisons bromées, il faut, d'abord, se débarrasser des combinaisons plombiques et de l'hydroquinone. Dans le résidu de l'évaporation de l'extrait par le benzol (*c*), on sépare le tribromorcinol et le tribromorésorcinol par le brome en solution chlorhydrique ; le liquide peut être coloré en jaune par des produits de bromuration de la catéchine et de l'hydroquinone. Dans la solution aqueuse, débarrassée par filtration de la quinhydrone, le brome précipite la tribromophloroglucine. Dans toutes les précipitations par le brôme, il faut éviter un excès de réactif et n'ajouter celui-ci que par petites portions ; si l'on en a mis un excès, reconnaissable à la coloration jaune du précipité, il faut chauffer celui-ci avec une goutte d'acide formique.

IV. Identification des différents phénols. — *a)* La solution obtenue en 3 *a*, qui peut contenir les phénols monovalents et des éthers-phénols, est chauffée doucement dans une fiole à distillation, en faisant barboter de l'air, afin de séparer le dissolvant, et le résidu est soumis avec dix fois son volume d'eau à la distillation fractionnée.

b) Les premières gouttes du distillatum contiennent la plus grande partie de l'anisol (point d'ébullition, 152 degrés); dans les suivantes, passent le phénétol (172 degrés) et le phénol (183 degrés). Les éthers-phénols, beaucoup moins solubles que le phénol, ainsi que les crésols, rendent le distillatum laiteux et peuvent en être séparés par agitation avec le benzène. Comme les produits de bromuration de ces deux éthers ne se différencient pas des tribromophénols, il faut avoir recours à la nitration pour les isoler. En chauffant avec AzO^3H dilué, l'anisol se colore en violet, et le phénétol se colore d'abord en vert-bleu, puis en bleu pur. Ces produits intermédiaires colorés sont très stables; ils se dissolvent dans AzO^3H ($D=1.5$) et peuvent réapparaître en gouttelettes violettes et bleues après évaporation, tandis que le phénol donne de l'acide picrique.

c) Après le phénol (183 degrés) passent les crésols (o-crésol 188 degrés, p-crésol 198 degrés, m-crésol 201 degrés), qui peuvent être séparés du distillatum laiteux par agitation avec quelques gouttes de benzine, l'o-crésol et le p-crésol moins facilement que le m-crésol. Le métacrésol peut être accompagné de gaïacol (201 degrés); afin de séparer celui-ci, on ajoute assez d'alcool pour clarifier; on chauffe avec de la chaux vive et on laisse déposer; le précipité, lavé et séché, est décomposé par distillation avec SO^4H^2 dilué; dans le distillatum, on peut identifier le gaïacol par la coloration rouge de son produit de bromuration et par sa combinaison calcique, qui cristallise en bâtonnets rhomboïdaux (II c 3°).

Le phénol donne, par bromuration, un tribromophénol facilement cristallisable en aiguilles longues et minces, souvent recourbées; il est attaqué par AzO^3H dilué et peut donner, par chauffage prolongé, de l'acide picrique, qu'on identifie à l'état de sel potassique.

Les produits de bromuration des crésols apparaissent en gouttelettes qui cristallisent très lentement. Pour la nitration, on dissout les crésols dans un volume et demi d'acide acétique; on ajoute par petites portions autant d' AzO^3H concentré, et l'on chauffe doucement, jusqu'à cessation de la réaction; le résidu de l'évaporation est dissous dans l'eau additionnée de potasse, et cette solution est concentrée jusqu'à formation d'une croûte. Les premiers cristaux sont du dinitro-o-crésolate de potasse en pointes jaune-orange; on obtient ensuite des grains rouge sombre de dinitro-p-crésolate de potasse. Le trinitro-m-crésolate

de potasse reste dans l'eau-mère brune, de laquelle on précipite, par un acide fort, le trinitro-m-crésol en petites aiguilles blanches.

d) Lorsque la plus grande partie des crésols est passée, le trouble laiteux du distillatum disparaît, et l'on obtient des paillettes de xylénol (point d'ébullition 208-222 degrés) et du pseudocuménol (240 degrés), avec de petites quantités de naphтол (α naphтол 280 degrés, β -naphтол 294 degrés) Il peut se faire que du thymol (230 degrés), de l'eugénol (247 degrés) passent avec le xylénol et le cuménol et donnent encore au distillatum l'aspect laiteux. L'eugénol est séparé avec la chaux et identifié à l'état de sel calcique, comme le gâiacol; le thymol est identifié à l'état de thymoquinone. Le distillatum est agité avec de la benzine; le résidu de l'évaporation de l'extrait est chauffé doucement avec un volume égal d'acide chromique et d'acide acétique dilué, et le produit de la réaction est agité avec SO^4H^2 dilué et de la benzine. On ajoute quelques gouttes de la solution jaune-rouge obtenue par cet épuisement à une solution d'hydroquinone dans l'alcool ou dans l'acide acétique dilués; par évaporation, on obtient la thymoquinhydrone en tablettes rectangulaires ou trapézoïdales (300μ). Les naphтоls gênent cette réaction.

Lorsque le distillatum contient des paillettes, on peut supposer qu'on a affaire à l'o-xylénol, au p-xylénol et au pseudocuménol. On dissout dans la lessive de soude; on concentre; on précipite par le carbonate d'ammonium, et l'on amorce la cristallisation avec un petit grain de la substance étudiée. Avec le o-xylénol, on obtient des prismes monocliniques (150μ); avec le p-xylénol et le pseudocuménol, des aiguilles et des bâtonnets de 600 à 800 μ , tous optiquement négatifs, avec extinction droite. Le thymol, l'eugénol et le m-xylénol peuvent empêcher la cristallisation. La nitration n'est intéressante que pour le p-xylénol; on dilue la prise d'essai avec du nitrobenzol; on divise la solution en gouttelettes (par addition d'alcool), et l'on ajoute SO^4H^2 concentré contenant 5 p. 100 d' AzO^3H . Les gouttelettes prennent une belle coloration vert-bleu persistante; la réaction est masquée par les crésols. Le pseudocuménol donne, dans l'acide acétique, avec l' α -naphтоquinone, une quinhydrone qui ressemble à la thymoquinone-hydroquinone par les formes et les propriétés optiques.

e) Dans les dernières fractions du distillatum et dans le résidu de la distillation, les naphтоls peuvent être accumulés de telle sorte qu'ils cristallisent (surtout le β -naphтол) et sont alors facilement reconnus par leurs formes cristallines. On a déjà mentionné en II b leur séparation au moyen de l'acide picrique. Les naphтолpicrates cristallisent en solution aqueuse; le carbonate de sodium fixe l'acide picrique et libère les naphтоls, qui peu-

vent être repris par la benzine. Du résidu de cette extraction, le tétrachlorure de carbone enlève surtout l' α -naphtol, qui donne une quinhydrone caractéristique. Le β -naphtol restant est cristallisé par dissolution dans la lessive de soude et précipitation par le carbonate d'ammonium.

f) La catéchine et le pyrogallol sont séparés de leurs combinaisons plombiques (III b) par SO_4H^2 dilué. La bouillie est mélangée avec un excès de carbonate de calcium, et, après dessiccation, la catéchine est extraite par le benzol, et le pyrogallol par l'alcool. Pour l'identification du pyrogallol, se reporter à II c 2° et, pour celle de la catéchine, à II c 3°. Avec de petites quantités de catéchine, il faut éviter un excès de chaux. On peut reconnaître des traces de pyrogallol par la réaction de la purpurogalline. La recherche de l'hydroquinone se fait d'après III c.

g) Par le procédé décrit en III c et III d, on a obtenu deux précipités de combinaisons bromées; dans l'un, il peut y avoir du tribromorcinol et du tribromorésorcinol; dans l'autre, de la tribromophloroglucine et du bromanile. Pour les séparer, le précipité d'orcine et de résorcine tribromées est dissous dans très peu d'alcool, reprécipité par addition d'eau, puis redissous à chaud; par refroidissement, le tribromorcinol cristallise le premier en bâtonnets nettement formés, à angles obliques de 50° ; plus tard, apparaît la tribromorésorcine, en aiguilles qui peuvent atteindre 2 mm. de longueur, souvent réunies en touffes. En opérant de même avec le précipité de tribromophloroglucine, on obtient des bâtonnets qui, au premier moment, sont semblables à ceux de l'orcine tribromée; il sont cinq fois plus longs (300 à 400 μ) et souvent groupés en étoiles. Les cristaux de ces produits de bromuration sont mieux visibles entre des nicols croisés.

E. S.

Etudes sur le thé. — M. A. W. NANNINGA (*Biedermanns Centralblatt*, 1903, f. 3, p. 184). — La méthode d'extraction fractionnée avec différents dissolvants est exacte en principe, mais elle a le défaut de classer plusieurs corps, la caféine et l'acide tannique par exemple, dans plusieurs fractions. Pour remédier à cet inconvénient, l'auteur propose la modification suivante du procédé : 10 gr. de poudre de thé, séchée à 105-110 degrés, sont humectés avec 20 p. 100 d'eau, puis traités successivement par le chloroforme, l'éther anhydre, l'éther acétique, l'alcool et l'eau chaude; de cette façon, toute la caféine passe dans le chloroforme, et le tannin presque entièrement dans l'éther. Le tableau suivant donne un exemple d'analyse et montre les modifications qui se produisent dans la composition du thé pendant sa fermentation.

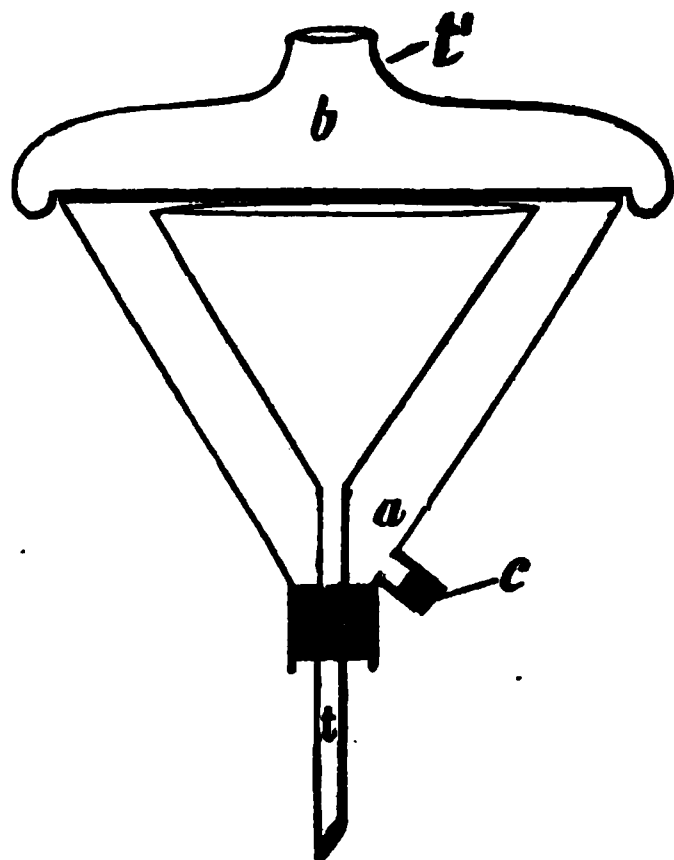
		Feuilles séchées	Thé noir
		— p. 100	— p. 100
Extrait par le chloroforme	Caféine.....	3.8	3.8
	Autres corps (résine, chlorophylle, etc.)....	5.2 »	4.8 »
Extrait par l'éther	Acide tannique libre ...	20.6 »	1.4 »
	Autres corps (résine, etc.)	1.2 »	1.6 »
Extrait par l'éther acétique	Acide tannique libre ...	0.4 »	0.1 »
	Anhydride tannique....	4.2 »	2.8 »
	Quercétine.....	1.0 »	0.9 »
	Autres corps (résine, produits de fermentation)	0.4 »	3.4 »
	Potasse.....	0.7 »	0.1 »
Extrait par l'alcool	Glucoside (calculé) environ.....	8.0 »	1.2 »
	Acide tannique.....	0.5 »	0.1 »
	Autres corps (produits, de fermentation, etc.)	2.0 »	11.1 »
	Oxalate de potasse.....	1.1 »	1.2 »
Extrait par l'eau	Phosphate de potasse ..	1.8 »	1.6 »
	Pectinate de potasse et pentosanes.....	3.2 »	3.1 »
	Autres corps (sels et corps albuminoïdes).	6.3 »	6.3 (?) »
	Produits de fermentation.....	— »	6.0 (?) »
	Extrait total.....	62.4 »	49.5 »
Corps insolubles.....		37.6 »	50.5 »
			E. S.

Conservation du lait au moyen du peroxyde d'hydrogène. — M. A. ROSAM (*Biedermanns Centralblatt*, 1903, f. 3, p. 215). — Certains auteurs, et notamment Chick, ont indiqué qu'il suffit d'ajouter au lait 2 p. 100 d'eau oxygénée pour le stériliser entièrement et qu'avec 1 p. 1000 on peut le conserver pendant plusieurs semaines. Les essais de l'auteur ont montré que la proportion de 2 p. 1000 est insuffisante, surtout si les bactéries se sont déjà fortement multipliées. Pour augmenter l'efficacité du peroxyde d'hydrogène, l'auteur recommande de l'ajouter immédiatement après avoir chauffé le lait pendant 30 à 45 minutes à 65-75 degrés. Si la stérilisation doit se faire sur de grandes quantités de lait dans des récipients en tôle, ceux-ci doivent être bien galvanisés et fermés hermétiquement. L'addition d'eau oxygénée au lait lui communique une saveur spéciale, qui n'est pas désagréable; l'usage continu de lait ainsi traité n'offre aucun inconvénient.

Comme il faut employer une eau oxygénée exempte de baryum et d'arsenic, et que, dans ces conditions, le produit est très coûteux, l'auteur recommande d'employer une solution de peroxyde de sodium, qui est très facile à préparer.

E. S.

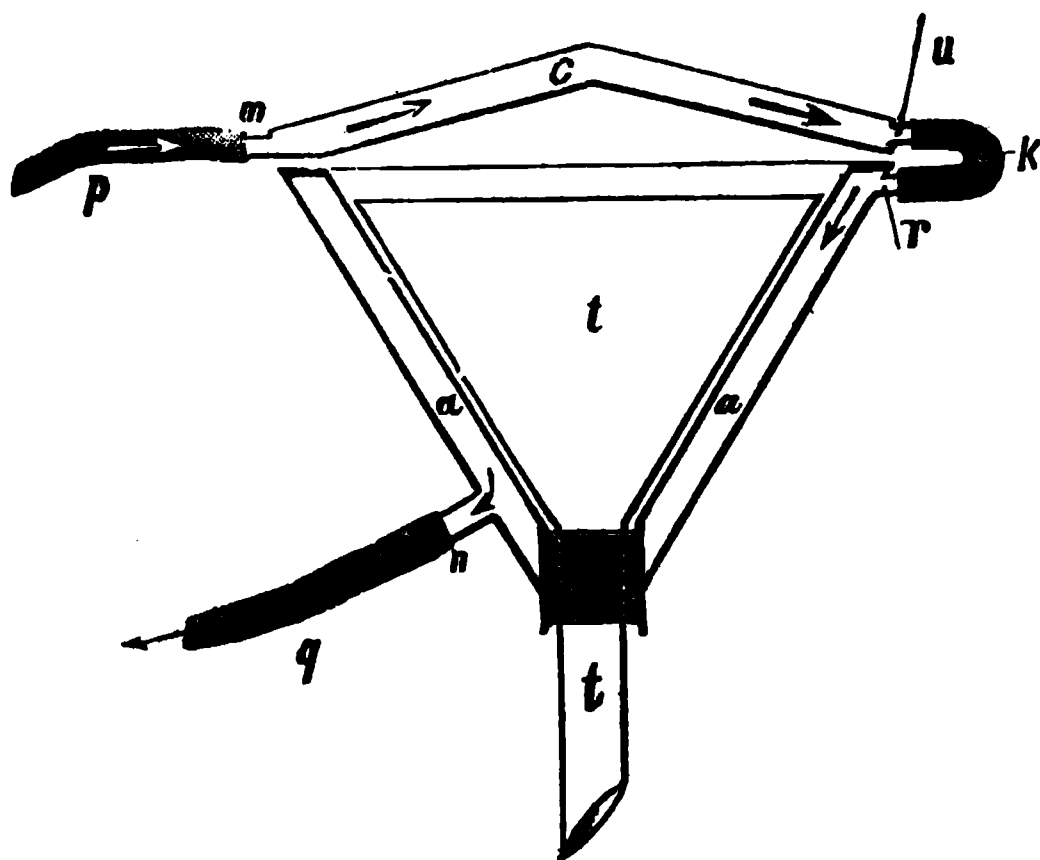
Nouvel entonnoir à glace. — M. le Dr RAIKOW (*Chem. Zeit.*, 1902, p. 732). — Les entonnoirs employés actuellement pour refroidir, au moyen de la glace, une substance quelconque ont, comme principal inconvénient, celui de donner une réfrigération irrégulière; le refroidissement ne s'opère, en effet, que par les côtés de l'entonnoir, tandis que la partie supérieure reste entièrement libre et en contact direct avec l'air atmosphérique. Cet inconvénient est évité par l'emploi de l'entonnoir représenté par la figure ci-contre, qui ne diffère pas, dans sa construction, des entonnoirs employés jusqu'ici, mais qui possède un couvercle spécial. Ce couvercle est creux et possède une tubulure *t*, qui sert à son remplissage avec le mélange réfrigérant employé dans la double enveloppe de l'entonnoir. Les bords de ce couvercle sont légèrement recourbés vers le bas, dans l'unique but de lui assurer plus de stabilité; l'entonnoir intérieur est placé de façon que ses bords supérieurs affleurent le couvercle.



Le mélange réfrigérant employé doit être tassé très soigneusement dans l'espace *a*, afin d'éviter les espaces d'air nuisibles à une bonne réfrigération; une tubulure *c* permet l'écoulement du mélange réfrigérant, à mesure que celui-ci se liquéfie.

Entonnoir à chauffage par la vapeur. — M. le Dr RAIKOW (*Chem. Zeit.*, 1902, p. 733).

— Cet appareil se compose d'un entonnoir à double paroi en



cuivre ou en nickel, muni de deux tubulures *n* et *r*. Il est fermé, à sa partie supérieure, par un couvercle également à double paroi, affectant une forme conique. Ce couvercle possède

aussi deux tubulures opposées *m* et *u* ; cette dernière est réunie à la tubulure *n* au moyen d'un tube de caoutchouc *k*. En faisant arriver un courant de vapeur par le tube en caoutchouc *p*, celui-ci suit le chemin indiqué par les flèches, c'est à-dire passe par *mc*, *cu*, *kr*, pénètre dans la double paroi *a* et s'échappe par *g*, après s'être répandu uniformément sur toute la surface intérieure de l'entonnoir extérieur.

Recherche et dosage de l'acide salicylique. — M. S. HARVEY (*The Analyst*, 1903, n° 1). — L'auteur a essayé les méthodes connues, et il se prononce en faveur de la méthode colorimétrique par les sels de fer au maximum. Il recommande d'employer une solution à 1 p. 100 d'alun de fer, au lieu d'une solution de perchlorure de fer. L'alun donne une coloration plus intense, plus pure et plus stable, et par suite plus sensible. Ceci n'a rien de surprenant, car le chlorure ferrique est souvent acide, et la présence d'acidité diminue la coloration du salicylate. L'auteur signale, en outre, que la présence d'alcalis libres ou de sels alcalins terreux diminue la sensibilité. Enfin, la solution à doser colorimétriquement ne doit pas renfermer une proportion trop élevée d'acide salicylique.

BIBLIOGRAPHIE

Sur des bases nouvelles dérivées des sucres, par E. Roux (Thèse de doctorat ès sciences. 1 vol. in-8° de 101 pages. Gauthier-Villars, éditeurs, Paris, juin 1903). — L'hydrogénation des oximes est un procédé classique de préparation des amines primaires. L'auteur a montré qu'on pouvait l'appliquer aux oximes des sucres. Il a obtenu ainsi, en partant du glucose, du galactose, de l'arabinose et du xylose, des bases nouvelles, auxquelles il a donné le nom de glucamine, galactamine, arabinamine et xylamine.

Ces corps, qui renferment encore tous les oxhydryles alcooliques des sucres dont ils dérivent, sont des amines primaires, très stables, qui ressemblent à la potasse et à la soude et se comportent comme des bases très énergiques. L'auteur en a préparé un grand nombre de dérivés, obtenus par réaction sur leurs oxhydryles alcooliques ou sur leur fonction amine, ainsi que sur l'ensemble de ces fonctions.

Il est possible que l'analyse du produit de la décomposition des albumines établisse la présence de ces bases ou de bases analogues, parmi les éléments constitutifs des albuminoïdes. L'étude qui en a été faite par M. Roux donne les caractères qui permettront, le cas échéant, de les identifier. En effet, un certain nombre de sels et de dérivés organiques sont caractéristiques, mais la réaction spécifique de ces bases est celle du sulfure de carbone. Tandis que les amines primaires donnent des sénévols avec ce réactif, celles-ci donnent des corps cycliques, formant une série nouvelle de produits que l'auteur appelle des mercapto-thiazolines, qui se

combinent au nitrate d'argent en formant des dérivés métalliques, généralement insolubles et cristallisés.

Au point de vue physiologique, la thèse de M. Roux présente un très grand intérêt. Le premier édifice organique qui se constitue dans la nature est, en effet, la molécule des sucres. Instantanément, l'eau et l'acide carbonique, sous l'influence des radiations solaires, donnent du glucose dans les feuilles vertes. La chaîne carbonée ainsi formée doit être l'armature des corps amidés, des bases hexoniques, qui sont les formes élémentaires des matières azotées. La méthode employée par l'auteur, en donnant le moyen de constituer des sucres aminés, montre la possibilité d'arriver aux albuminoïdes en partant des sucres, par des synthèses successives parallèles à celles qui s'opèrent dans la nature. X. R.

Introduction à l'étude de la chimie végétale et agricole, par le Dr K. Aso, professeur à l'Institut agricole de l'Université impériale de Tokio (Japon), avec la collaboration de M.-Emm. Pozzi-Escot. 1 vol. de 200 pages (Rudeval, éditeur, 4, rue Antoine-Dubois, Paris). Prix : 4 fr. — Ce volume a eu, comme origine, les leçons de chimie agricole professées à l'Université Impériale de Tokio, par le professeur O. Loew, recueillies, puis résumées par le professeur Aso, son assistant. C'est à la demande de ces deux savants que M. Pozzi-Escot a bien voulu se charger de présenter ces résumés au public français, après les avoir remaniés et modifiés.

Nous ne pouvons mieux faire, pour donner à nos lecteurs une idée de ce volume intéressant et original, que de faire figurer ci-dessous la liste des sujets traités :

- I. Histologie végétale.
- II. Les matières albuminoïdes et protéiques.
- III. Les diastases.
- IV. Le protoplasma de la matière vivante.
- V. La labilité chimique dans ses rapports avec le protoplasma.
- VI. L'activité chimique de la cellule vivante.
- VII. La respiration végétale.
- VIII. Le rôle physiologique des aliments minéraux.
- IX. L'assimilation du carbone et la fonction chlorophyllienne.
- X. La formation des matières protéiques chez les végétaux.
- XI. La transformation des hydrates de carbone chez les végétaux.
- XII. La formation des matières grasses et des cires.
- XIII. Le mitabdisme.
- XIV. L'absorption des matières nutritives chez les végétaux.
- XV. La formation des matières ligneuses et du liège.
- XVI. Les principes chimiques actifs des plantes.
- XVII. Les constituants accessoires des plantes.
- XVIII. Les méthodes générales d'analyse des végétaux.
- XIX. Les généralités sur la pathologie végétale.
- XX. Les bactéries utiles en agriculture.

Les dérivés tartriques du vin, par le Dr P. CARLES, correspondant de l'Académie de médecine, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux (Féret et fils, éditeurs, 15, cours de l'Intendance, Bordeaux). Prix : 4 fr. 50; franco par la poste 4 fr. 80). — La rapidité avec laquelle s'épuisent les éditions des *Dérivés tartriques du vin*, que publie le Dr Carles, prouve suffisamment l'utilité que pré-

sente cet ouvrage pour les personnes qui s'intéressent à la fabrication et à l'essai des tartres.

Cette troisième édition comprend 60 pages de plus que la précédente ; l'auteur y a ajouté le moyen de conserver pendant un an les marcs de vendange, afin de les épuiser au moment opportun des éléments qu'ils renferment.

Il indique le moyen de détartre les cuves en ciment ou en verre, sans endommager les récipients et tout en ménageant les dépôts tartriques.

Il montre comment on sépare les deux tartrates.

Il décrit les précautions à prendre pour échantillonner les matières tartreuses, ainsi que les divers procédés de titrage de ces matières. La méthode à l'acétate de chaux, dite *méthode à l'acétate de Carles*, a été modifiée et amenée à une grande précision, avec plus de simplicité. La méthode Goldenberg se trouve très détaillée dans cette édition.

Un grand chapitre a été consacré à la préparation du noir animal lavé et pur ; on y trouve aussi la façon d'assurer, pendant l'été, la conservation des eaux-mères des tartriers.

Enfin, l'ouvrage se termine par une liste à jour des principaux fabricants et marchands français et étrangers de crème de tartre.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Cours de l'Institut Pasteur. — Le cours et les manipulations du service d'analyses et de chimie appliquée à l'hygiène (4^e année) commenceront en novembre prochain. — Ce cours s'adresse spécialement aux pharmaciens, aux médecins et aux chimistes industriels. — S'adresser, pour renseignements, à l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot (service d'analyses).

Distinction honorifique. — Par arrêté du Ministre de l'instruction publique du 29 août 1903, M. Arpin, expert-chimiste, vice-président du Syndicat des chimistes, a été nommé *Officier de l'Instruction publique*. Nous lui adressons nos sincères félicitations.

ERRATUM

Dans l'article de M. Leys, paru dans le dernier numéro des *Annales de chimie analytique* p. 287, 12^e ligne, rétablir la fin de la phrase de la manière suivante : « tandis que la raison est représentée par une fraction dont le numérateur est le volume du liquide de l'étui et dont le dénominateur est le volume total du liquide contenu à la fois dans l'étui et dans l'allonge. »

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3^e.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Recherche et dosage de l'arsenic.

Par M. G. BERTRAND.

Afin d'élucider la question de la présence normale de l'arsenic dans les tissus animaux, j'ai dû étudier très attentivement la méthode de recherche de ce métalloïde. L'étude de l'arsenic normal, entreprise par de nombreux et habiles chimistes, a donné, comme on le sait, des résultats contradictoires.

Ces résultats contradictoires tiennent, selon moi, à deux causes principales : d'une part, à l'insensibilité relative de la méthode de Marsh, telle qu'on l'a employée jusqu'ici ; de l'autre, à l'impureté des réactifs utilisés pour la destruction des matières organiques.

La première cause suffit, sans qu'il soit nécessaire de pénétrer plus avant dans le détail, pour expliquer les résultats négatifs de la plupart des savants qui ont cherché l'arsenic dans les organes de l'homme.

L'arsenic existe, ainsi que je l'ai montré (1), dans les divers tissus de l'économie, chez l'homme et chez les animaux. Mais, en général, c'est à un si grand degré de dilution qu'il faut une méthode extraordinairement sensible pour le mettre en évidence.

Au premier abord, il semble que cette dilution ne soit pas un obstacle difficile à surmonter ; qu'en attaquant un poids suffisant d'organe, on puisse toujours libérer assez d'arsenic pour le reconnaître, même avec une méthode de sensibilité moyenne. En fait, il n'en est rien.

La plupart des méthodes d'attaque, comme l'a établi M. A. Gautier, conduisent à des pertes sensibles d'arsenic ; si ces pertes dépassent le poids de métalloïde existant à l'état normal dans les organes, on peut prendre n'importe quelle quantité de ceux-ci : il reste impossible d'y découvrir l'arsenic.

D'autre part, et nous arrivons ici à l'examen de la seconde cause de désaccord, si l'on veut détruire un poids considérable d'organe, il faut employer une quantité également considérable de réactifs. On court alors le risque d'introduire dans le produit

(1) *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 300, et 1903, p. 58.

de l'attaque une proportion sensible d'arsenic, ce métalloïde étant une impureté fréquente, sinon constante, de presque tous les réactifs.

Sous ce rapport, l'acide nitrique, d'abord employé par Orfila, puis, en mélange avec d'autres réactifs (chlorate de potassium, acide sulfurique, etc.), par un grand nombre d'expérimentateurs, a été particulièrement dangereux.

Contrairement à l'opinion courante, j'ai reconnu, en effet, que l'acide nitrique du commerce, même le plus pur, renferme toujours une proportion appréciable d'arsenic. Comme ce dernier corps ne peut exister, pense-t-on, qu'à l'état d'acide arsénique non volatil, la distillation doit suffire pour donner de l'acide nitrique pur (1). Ce raisonnement n'est pas tout à fait exact. A la température d'ébullition de l'acide nitrique, la combinaison arsenicale qui se trouve dans l'acide possède déjà une tension de vapeur appréciable : $\frac{1}{3.000.000}$ environ de celle de l'acide nitri-

que. Si, donc, on distille un réactif contenant plus de $\frac{1}{3.000.000}$ d'arsenic, une partie de ce dernier reste dans la cornue, et l'acide qui passe est notablement purifié. Mais, à partir de ce point, une seconde et même une troisième distillation ne peuvent plus diminuer la teneur arsenicale de l'acide nitrique ; ce qui distille est un véritable mélange eutectique, de composition invariable, contenant environ une partie par 3.000.000 d'acide nitrique.

Cet acide au $\frac{1}{3.000.000}$ est, sans doute, le plus pur qu'on ait employé jusqu'ici. Avec ma méthode de recherche de l'arsenic, il devient tout à fait inutilisable.

J'ai dû, en conséquence, chercher un moyen de le purifier davantage. Celui que j'ai trouvé permet de le débarrasser presque complètement de son impureté. Il consiste à distiller l'acide nitrique après l'avoir mélangé avec $\frac{1}{10}$ de son poids d'acide sulfurique pur, qui retient presque tout le métalloïde. Après plusieurs opérations semblables, on obtient un réactif aussi pur qu'on le désire ; celui que j'ai employé dans mes recherches ne renfermait déjà plus que $\frac{1}{600.000.000}$ d'arsenic ; on pourrait le purifier encore, s'il était nécessaire (2).

(1) En général, on ajoute un peu d'azotate d'argent pour retenir le chlore et empêcher l'arsenic de distiller à l'état de chlorure.

(2) L'examen de l'acide se fait en évaporant dans une capsule de porcelaine contrôlée 300 gr. de réactif, versés par portion, avec 20 gr. d'acide sulfu-

Cela posé, il est facile de comprendre qu'en détruisant un organe par l'acide nitrique, une partie de l'arsenic apporté par l'acide soit retenue par la matière organique, celle-ci agissant, en dehors des réactions chimiques, de la même façon que l'acide sulfurique dans le procédé de purification. Cette rétention de l'arsenic est encore plus importante lorsqu'on opère la destruction en présence de l'acide sulfurique, comme dans les procédés de Filhol, de M. A. Gautier, etc.

Si l'organe est facile à détruire, on n'emploie pas beaucoup d'acide nitrique, et l'arsenic introduit peut être en quantité trop faible pour être décelable par l'appareil de Marsh. Si, au contraire, l'organe résiste beaucoup à l'action du réactif, on est obligé de prendre une plus forte proportion de celui-ci ; l'impureté s'accumule dans le résidu de l'attaque, jusqu'au moment où, la sensibilité de l'appareil de Marsh étant atteinte, on voit apparaître un anneau arsenical.

Naturellement, plus la destruction a été difficile, plus on trouve d'arsenic. Ce n'est pas seulement le métalloïde qui était contenu dans la matière organique qu'on isole avec l'appareil de Marsh (il pouvait n'y en pas avoir), c'est aussi celui qu'on a introduit avec les réactifs.

Le résultat final de l'expérience ne dépend donc que du rapport qui existe, d'une part, entre le poids total d'arsenic contenu dans les organes et apporté par les réactifs et, d'autre part, le degré de sensibilité de la méthode de Marsh.

Dans toutes les recherches qui ont été publiées jusqu'ici, concernant l'existence de l'arsenic dans l'organisme, on a négligé d'établir ce rapport : les résultats ont été négatifs lorsque la limite de sensibilité de la méthode de Marsh était au-dessus du poids d'arsenic introduit dans l'appareil ; ils ont été positifs lorsque cette limite était au-dessous. Mais on ne sait, dans le dernier cas, quelle proportion de l'arsenic obtenu revenait à l'organe examiné, quelle proportion était due à l'emploi des réactifs.

En général, la quantité d'arsenic existant à l'état normal dans les organes était bien inférieure à celle qu'on pouvait découvrir avec l'appareil de Marsh, et l'on n'a obtenu de résultats positifs qu'avec des réactifs insuffisamment purifiés.

En conséquence de cette discussion, on peut dire que, pour résoudre le problème de l'arsenic normal, il faut, tout d'abord,

rique pur. L'évaporation est poursuivie jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une quinzaine de grammes d'acide sulfurique ; on dilue alors de 4 parties d'eau, et, après refroidissement, on introduit dans l'appareil de Marsh.

disposer d'une méthode de recherche de l'arsenic beaucoup plus sensible que celle dont on dispose aujourd'hui.

L'emploi de cette nouvelle méthode exige nécessairement des réactifs d'une extrême pureté, et comme, dans un ordre de recherches aussi délicates, les résultats qualitatifs ne sauraient suffire, on doit toujours opérer quantitativement.

Pour effectuer la recherche de l'arsenic, je me suis servi de la méthode de Marsh, mais après l'avoir perfectionnée de telle sorte qu'elle est devenue de beaucoup la plus exacte et la plus sensible : elle permet aujourd'hui d'isoler avec certitude une quantité d'arsenic égale à un demi-millième de milligramme.

Il y a, dans la méthode de Marsh, un certain nombre de causes de perte d'arsenic.

La première de ces causes est la présence de petites quantités d'oxygène, qui restent dans l'appareil au début de l'opération ou qui y pénètrent pendant son cours, soit avec le liquide arsenical, soit par le tube à analyse.

L'arsenic est, en effet, très oxydable ; malgré la présence de l'hydrogène, il passe à l'état d'acide arsénieux, dont le dépôt cristallin et de couleur blanche est beaucoup plus difficile à apercevoir. Vers la limite, lorsqu'il y a trop peu de substance, on ne voit plus rien du tout (1).

On évite cette oxydation, ainsi qu'on le verra plus loin, en purgeant complètement l'appareil de l'air qu'il renferme et en évitant la communication de l'atmosphère avec l'intérieur du tube à analyse.

Une autre cause de perte, qui cumule ses effets avec la précédente, pour diminuer la sensibilité de la méthode ordinaire de Marsh, tient à la limite de tension de dissociation de l'hydrure d'arsenic et au degré de dilution du liquide arsenical contenu dans l'appareil.

Lorsqu'on décompose l'hydrure d'arsenic par la chaleur, l'hydrogène et l'arsenic se séparent presque complètement, la tension de dissociation de ce corps, à la température du rouge, étant considérable. Il y a, néanmoins, une limite à cette décomposition ; c'est le moment où le mélange gazeux ne contient plus que juste la proportion d'hydrure d'arsenic qui prendrait naissance

(1) L'oxydation de l'arsenic s'opère même assez rapidement à la température ordinaire dans les tubes où l'on conserve les anneaux, si l'on n'a pas pris la précaution de sceller les tubes pleins d'hydrogène sec. A la place du dépôt noir, bien visible, du métalloïde, on n'a plus, après quelque temps, qu'une trace blanchâtre d'acide arsénieux, quelquefois imperceptible, même sur un fond noir.

si, dans les mêmes conditions de température et de pression, on faisait réagir l'hydrogène pur sur l'arsenic.

A partir de ce moment, la décomposition s'arrête. Par refroidissement, la vapeur d'arsenic se condense, et il reste un mélange d'hydrogène et d'hydrure arsenical indécomposable. Ce mélange sort de l'appareil et se dégage dans l'atmosphère.

On peut obtenir d'emblée le même mélange en diluant l'hydrure d'arsenic dans une quantité convenable d'hydrogène. C'est ce qui arrive involontairement dans la méthode de Marsh, lorsque le liquide acide introduit dans l'appareil ne contient pas une proportion suffisante d'arsenic. Tandis que l'hydrogène se dégage avec une vitesse presque invariable, en rapport avec la dose d'acide sulfurique, l'hydrure arsenical ne se produit plus qu'avec une excessive lenteur, et sa proportion dans le mélange gazeux tombe, à partir d'une certaine dilution de la liqueur, jusqu'à la limite de tension de dissociation indiquée plus haut. Quelles que soient alors la durée de l'expérience et la quantité de gaz qui passe dans le tube chauffé, il ne se dépose pas d'arsenic.

Le moyen d'éviter cette nouvelle cause de perte est donc de concentrer dans un petit volume de liquide la trace d'arsenic qu'on veut mettre en évidence et, en même temps, d'éviter l'emploi d'une forte proportion d'acide sulfurique, qui dégagerait trop d'hydrogène.

D'habitude, on purge l'appareil de Marsh en y faisant réagir, pendant assez longtemps, de l'acide étendu sur le zinc. C'est seulement lorsqu'on juge que l'air est totalement ou à peu près chassé par l'hydrogène qu'on commence à introduire la solution arsenicale.

Mais, à ce moment, le flacon renferme un volume déjà notable de liquide. La solution arsenicale s'y trouve donc diluée, contrairement à l'une des conditions à remplir pour atteindre une grande sensibilité.

On obtient une purge complète et rapide de l'appareil de Marsh, sans être obligé d'introduire une quantité nuisible de liquide, en se servant d'une source accessoire d'hydrogène pur ou d'anhydride carbonique. Les bombes de gaz comprimés qu'on trouve aujourd'hui dans tous les laboratoires sont particulièrement commodes pour cet usage.

Une autre condition indispensable, pour retrouver des traces minimales d'arsenic, est de condenser les vapeurs du métalloïde sur un espace aussi petit que possible. Sans cela, l'enduit deviendrait invisible par défaut d'épaisseur.

Je me sers, dans ce but, comme tubes à analyse, de tubes en verre peu fusible, n'ayant pas plus de 1 mm. de diamètre intérieur. La paroi de ces tubes est assez épaisse, afin d'éviter les déformations ; elle atteint près de 2 mm. En outre, pour que l'enduit ne s'étale pas sur une trop grande longueur, on favorise la condensation immédiate des vapeurs arsenicales en entourant le tube, à une petite distance de la partie chauffée, avec un petit réfrigérant.

Celui-ci se compose tout simplement d'une petite bande de papier à filtrer de 0 m. 03 de largeur ; cette bande fait 3 ou 4 fois le tour du tube et reçoit de l'eau, goutte à goutte, d'un petit réservoir placé au-dessus. L'excès d'eau s'écoule par l'extrémité libre de la bande, qui pend sur une longueur de 1 à 2 centim. L'anneau d'arsenic, rassemblé ainsi sur un très petit espace, ne risque plus d'échapper à l'observation. Avec des quantités de métalloïde supérieures au $\frac{1}{100}$ de milligramme, l'usage du petit réfrigérant n'est plus nécessaire.

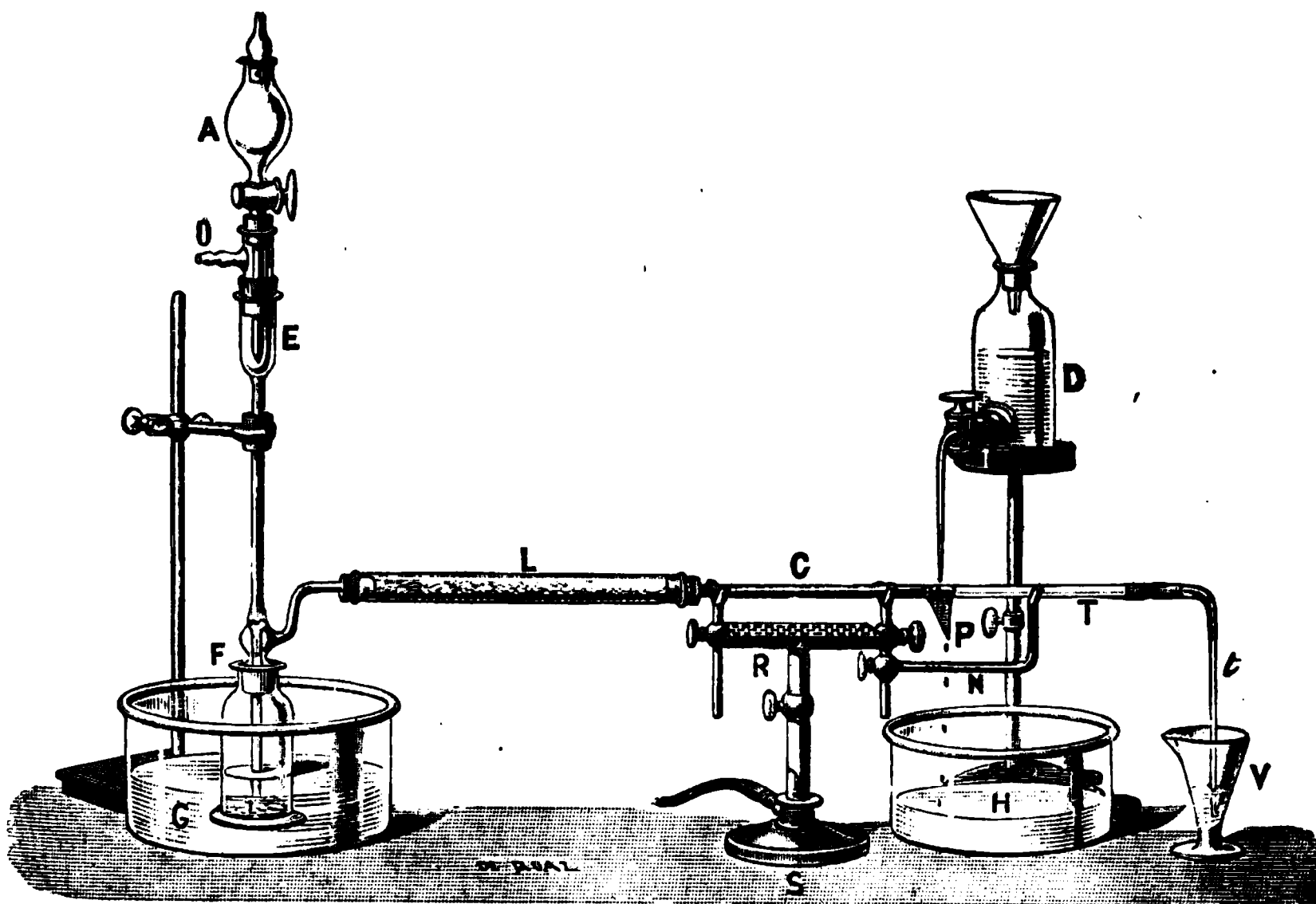
Il faut éviter les tubes en verre plombeux. Je me suis servi pendant quelque temps de tiges à thermomètres, émaillées d'un côté. Au rouge, sous l'influence réductrice de l'hydrogène, du plomb qui diffusait de la couche d'émail jusqu'à l'intérieur du tube était mis en liberté et retenait une partie de l'arsenic. Les anneaux étaient beaucoup moins nets qu'avec les tubes en verre vert dont je préconise exclusivement l'usage.

Les tubes à analyse doivent être très propres. On les lave à l'acide sulfurique chaud ou à l'eau régale, puis à l'eau distillée et même à l'alcool et à l'éther ; on les dessèche ensuite complètement. Leur longueur est d'environ 30 centim. Il est recommandable d'en préparer d'avance une provision ; on les étire et on les ferme à chaque extrémité ; de cette façon ils restent propres jusqu'au moment du besoin.

Le modèle d'appareil avec lequel j'ai fait presque toutes mes recherches comprend, d'abord, un flacon F, d'environ 90 cc. de capacité, dans lequel a lieu la réduction du composé arsenical par le mélange de zinc et d'acide sulfurique. On y verse la solution arsenicale, par l'intermédiaire d'une ampoule à robinet fixée sur l'entonnoir à l'aide d'un bouchon. Ce dispositif permet de se rendre compte de la vitesse d'écoulement du liquide ; en outre, il agit comme purgeur et évite l'entraînement de l'air dans l'intérieur de l'appareil, au cas où il se formerait un chapelet de bulles au-dessous de la clef.

Les plus grosses gouttelettes de liquide dues à l'effervescence

se déposent dans la boule, en F, et le gaz achève de se dessécher en passant dans le tube L. A cet effet, celui-ci est rempli de coton hydrophyle, préalablement chauffé à 110-120 degrés. La cellulose ainsi déshydratée retient énergiquement la vapeur d'eau, sans agir sur la composition du gaz, comme le chlorure de calcium, la potasse ou l'acide sulfurique.



L'hydrogène et l'hydrure d'arsenic traversent ensuite le tube à analyse dans lequel a lieu la décomposition, et dans lequel se fait le dépôt d'arsenic. Ce tube est entouré d'une chemise de clinquant et repose sur deux petites fourches mobiles, au-dessus de la rampe à gaz R, qui a 10 centim. de longueur. Le petit réfrigérant de papier est situé presque immédiatement au bout de la rampe à gaz. C'est à cet endroit que l'anneau d'arsenic se dépose (1). Enfin, la partie terminale du tube à analyse est reliée avec un petit tube coudé, qui plonge dans l'eau, de manière à pouvoir contrôler, au début, l'étanchéité de l'appareil et, pendant l'opération, la vitesse du dégagement gazeux.

La tige N, à hauteur réglable, empêche le tube à analyse de se courber sous l'effort de son poids, lorsqu'il est ramolli par la chaleur rouge.

(1) Pour éviter la rupture du tube, on doit laisser 2 à 3 mm. d'intervalle entre la chemise de clinquant et le réfrigérant de papier (Ce détail n'existe pas sur la figure).

Lorsqu'on veut se servir de cet appareil, on prépare, d'abord, un peu de zinc platiné. 10 à 20 gr. de zinc pur en grenaille (1) sont placés dans un verre avec une trentaine de centimètres cubes d'eau légèrement teintée en jaune par une ou deux gouttes de solution de chlorure de platine. Après quelques instants, la surface du zinc est devenue gris-noir ; on rejette le liquide ; on lave le zinc avec un peu d'eau distillée, et on l'introduit dans le flacon F.

L'appareil est monté comme on le voit dans la figure. On y fait passer, par la tubulure latérale O, un bon courant de gaz carbonique ou d'hydrogène pur, qui chasse l'air en quelques minutes. Le plus habituellement, je me sers d'anhydride carbonique. Ce gaz, très dense, arrivant au fond du flacon F, déplace plus rapidement l'air que ne pourrait le faire l'hydrogène. Il est aussi beaucoup moins coûteux.

Lorsque cette première partie de la purge est terminée, on verse sur le zinc, par l'intermédiaire de l'ampoule, 10 cc. d'acide sulfurique au cinquième (2).

Une effervescence très vive se déclare, le plus souvent avec excès de pression, à cause de l'écoulement limité du gaz par le tube capillaire. Pendant qu'elle s'accomplit, on porte le tube à analyse au rouge sombre, et l'on règle le petit réfrigérant de papier ; au bout de 10 à 15 minutes, l'effervescence est presque entièrement calmée ; le zinc est recouvert d'une petite couche de liquide, et l'appareil, tout à fait exempt d'oxygène et d'anhydride carbonique, est prêt à fonctionner.

On introduit alors très lentement la solution dans laquelle on recherche l'arsenic (quelques centimètres cubes). Lorsque cette solution est écoulée, on lave l'ampoule, en plusieurs fois, avec 20 cc. d'acide sulfurique à 10 p. 100, en laissant chaque portion

(1) Pour avoir du zinc exempt d'arsenic, on fond du zinc ordinaire dans un creuset avec du chlorure d'ammonium, et l'on brasse vivement le mélange à l'aide d'un bâton en bois vert. L'arsenic se volatilise sous forme de chlorure avec un peu de zinc et l'excès de sel ammoniac.

Lorsque l'opération est terminée, on distille le zinc dans une cornue, en séparant les premières portions. Celles-ci peuvent servir à d'autres usages.

(2) Pour purifier l'acide sulfurique, on le dilue avec 4 parties d'eau contenant en dissolution de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{2}{1000}$ de sulfate d'argent ; on ajoute un peu d'acide sulfureux ; on fait bouillir, jusqu'à disparition d'odeur, et l'on traite par l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le liquide refroidi soit bien saturé ; après 24 heures en flacon bouché, on filtre le dépôt de sulfure d'argent, qui fixe le sulfure d'arsenic ; on chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition ; on filtre à nouveau, s'il y a du soufre ; enfin, l'on concentre, s'il est nécessaire. Autant que possible, on ne fait bouillir l'acide que dans la porcelaine ou le platine.

couler goutte à goutte dans le flacon F ; on termine le lavage avec 10 cc. d'acide sulfurique au cinquième.

Le dégagement gazeux doit être très lent, sinon une partie de l'hydrure d'arsenic échappe à la décomposition, malgré l'étroitesse du tube. Il doit être aussi très régulier, pour que l'anneau se dépose au même endroit du tube, du commencement à la fin de l'opération. Une vitesse convenable est de 4 à 5 cc. par minute. On l'apprécie facilement, lorsqu'on a déjà fait quelques mesures, au nombre des bulles qui barbotent dans le petit verre. Au début, lorsque le gaz formé n'a pas encore atteint le tube à analyse, on peut admettre une vitesse un peu plus grande pour gagner du temps.

L'anneau d'arsenic apparaît, suivant la quantité de métalloïde et la vitesse du courant gazeux, entre 5 minutes et une heure. Au bout de 2 à 3 heures, l'opération est généralement terminée (1).

Les résultats obtenus témoignent d'une extraordinaire sensibilité. Il suffit d'introduire $\frac{1}{2}$ millièrme de milligramme d'arsenic dans l'appareil pour voir apparaître infailliblement un anneau très net. Avec une dose double, c'est-à-dire $\frac{1}{1.000}$ de milligramme, l'anneau devient déjà visible sur 2 mm. à 3 mm. de longueur.

(A suivre).

Sur le dosage de l'azote ammoniacal dans les mistelles et dans les vins,

Par M. A. DESMOULIÈRE.

Dans un travail fort intéressant (2), MM. A. Gautier et Halphen ont établi les caractères différentiels des mistelles et des vins de liqueur, en se basant, entre autres, sur les variations dans ces produits de l'azote sous ses divers états. Dans cette étude, l'azote a été dosé dans les vins sous ses quatre formes :

(1) Si l'on veut conserver l'anneau, on détache le tube coudé ; on ferme, à la flamme d'un brûleur de Bunsen, l'extrémité libre du tube à analyse, et l'on éteint la rampe à gaz. Après le refroidissement, on sépare avec précaution le tube à analyse du filtre à coton, et l'on bouche rapidement l'extrémité ouverte de ce tube avec une goutte de paraffine (en le plongeant dans la paraffine fondue). Le tube reste alors plein d'hydrogène. On le scelle aussitôt à la lampe, sans laisser entrer d'air, entre l'anneau et la partie chauffée.

(2) Voir *Annales de chimie analytique* 1903, p. 246 et 291.

azote total, azote albuminoïde, azote basique volatil, azote ammoniacal.

En ne considérant que les variations de l'azote et en se plaçant au point de vue pratique, le dosage qui est appelé à donner le plus d'indications dans la différenciation des mistelles et des vins de liqueur est le dosage de l'azote ammoniacal. Il résulte, en effet, du travail de MM. A. Gautier et Halphen et des travaux antérieurs que, si, dans les moûts, on rencontre, à l'origine, des sels ammoniacaux dont la proportion peut s'élever à 0 gr. 250 d'ammoniaque par litre, l'ammoniaque tombe, après fermentation complète, à quelques milligrammes et même à des fractions de milligramme par litre de produit fermenté.

Le procédé de dosage de l'azote ammoniacal indiqué par les auteurs précédemment cités repose sur le principe suivant : le vin (300 cc.), privé d'alcool, est additionné d'acétate neutre de plomb en très léger excès, ramené au volume primitif et filtré. Distillé avec la magnésie, le filtratum laisse échapper les bases volatiles, qu'on recueille dans l'acide chlorhydrique titré ; on dose par la soude, en présence de l'orangé, l'ensemble des bases volatiles passées à la distillation ; on réacidifie par l'acide chlorhydrique, et l'on dose l'ammoniaque par le chlorure de platine ; le précipité est lavé à l'alcool à 80°, pour enlever les chloroplatinates solubles, et transformé en platine métallique par calcination. On tient compte de la solubilité du chloroplatinate d'ammoniaque dans l'alcool à 80°, soit 1 p. 15.000 environ.

Or, si, pour les mistelles, ce dosage de l'ammoniaque par pesée du platine ne présente guère de difficultés, étant donné que la proportion d'ammoniaque oscille, en général, entre 1 à 2 décigr. par litre, le procédé devient d'une application fort délicate pour les vins de liqueur, dans lesquels la teneur en ammoniaque, pour 1.000 cc., peut se chiffrer par des milligrammes ou des dixièmes de milligramme.

Ayant été amené, par des études antérieures, à nous occuper du dosage de l'ammoniaque dans les vins, nous avons refait récemment un certain nombre d'essais, en opérant, d'une part, sur des mélanges artificiels contenant des bases azotées diverses et des proportions déterminées de sels ammoniacaux, et, d'autre part, sur des mistelles et des vins de liqueur. D'après ces essais, nous croyons pouvoir conseiller, pour le dosage pratique de l'azote ammoniacal, même en présence des bases azotées (et en particulier les bases pyridiques, quinoléiques, l'hexaméthylène-tétramine), un procédé qui n'est autre que celui de MM. Müntz et

Rousseaux (1) légèrement modifié. Notre mode opératoire, indiquant, pour les vins, la teneur en azote ammoniacal *seul*, est le suivant : 300 à 500 cc. de vin sont placés dans un ballon avec quelques gouttes d'huile, pour éviter la mousse, et un excès de magnésie récemment calcinée. Un thermomètre, placé dans l'intérieur du ballon, permet de surveiller la température du liquide, qui ne doit pas dépasser 35 degrés. Le ballon est relié, par un tube coudé, à une sorte d'éprouvette profonde, élargie en forme de ballon à sa partie supérieure et dans laquelle on place 50 cc. environ d'acide sulfurique à 1/10. Le tube de verre communiquant avec le ballon plonge jusqu'à peu de distance du fond de cette éprouvette. L'éprouvette est maintenue froide par un courant d'eau et reliée à une trompe à eau. L'appareil étant ainsi installé, on chauffe doucement au bain-marie le ballon contenant le vin, et le vide est fait à l'aide de la trompe. La distillation s'effectue assez rapidement ; on arrête l'opération lorsque le volume de liquide distillé est égal à la moitié au moins du volume du vin mis en expérience. Il ne reste plus qu'à distiller la liqueur acide avec un excès de soude, en se servant d'un appareil de Schlösing, et à recueillir le distillatum dans un volume déterminé d'acide sulfurique N/50.

Finalement, cette dernière solution est soumise à l'ébullition, afin de chasser l'acide carbonique qui peut s'y trouver, et l'on titre l'acide en excès. Pour ce dernier titrage, nous nous servons de préférence, comme indicateur, du tournesol sensible ou mieux du tournesol d'orcine.

L'emploi des liqueurs N/50 permet d'atteindre toute la sensibilité désirable, puisque 1 cc. de ces liqueurs correspond à 0 gr. 00034 d'ammoniaque.

Sur la présence normale de l'acide salicylique dans les merises,

par M. JABLIN-GONNET.

Des auteurs autorisés ont démontré la présence de l'acide salicylique à l'état naturel dans le règne végétal ; c'est ainsi que, dans la fraise, l'acide salicylique existe à l'état de salicylate de méthyle et forme la base du parfum de ce fruit.

On sait que les liquoristes se servent de jus de merises pour donner de la couleur à certains sirops, en particulier au sirop de groseille.

(1) *Revue de viticulture*, 1897. p. 173.

Si, dans un pareil mélange, on recherche l'acide salicylique, on obtient une coloration violette d'autant plus forte qu'il y a plus de jus de merises.

Pour m'assurer que l'acide salicylique trouvé ainsi est un produit naturel, j'ai opéré sur des fruits venant de Bretagne et de Normandie, et j'ai préparé ce jus de la façon suivante : on introduit les merises dans un moulin broyeur ; les fruits broyés et leur jus sont placés dans une bassine et portés à l'ébullition pendant 2 heures ; on passe ensuite à la presse ; on laisse reposer, puis on soutire la partie claire, qu'on chauffe à 100 degrés ; au bout d'une demi-heure d'ébullition, on éteint le feu ; on ajoute 3 litres d'alcool à 95°, en agitant le mélange ; on prépare des récipients lavés et stérilisés à 115 degrés, dans lesquels on introduit le liquide bouillant.

Le jus de merises ainsi préparé se conserve longtemps.

La recherche de l'acide salicylique sur ce jus donne un résultat très net.

La méthode ordinaire que j'ai suivie pour isoler cet acide m'a donné de 20 à 30 milligr. d'hydruure de salicyle par litre, lequel donne, en s'oxydant, sous certaines influences, de l'acide salicylique.

En présence de tels faits, on comprend qu'il faille être très circonspect pour conclure à la présence frauduleuse d'un corps qui existe naturellement dans certaines substances.

Contribution à l'essai domestique du lait,

Par MM. PAYET ET BILLARD.

Lorsqu'on examine une surface colorée au travers d'une couche pelliculaire de lait, l'atténuation de la teinte est proportionnelle à l'opacité du lait et à sa richesse en beurre.

Nous nous sommes proposé de donner une mesure des tons obtenus, dans l'observation d'un bleu type, avec des laits de titre connu et de déterminer, par ce moyen, la richesse butyreuse d'un lait quelconque.

L'idée première qui vient à l'esprit, pour fixer l'intensité de la couleur, est de lire, dans une gamme de bleu, le ton correspondant, mais, dans la pratique de cette observation de couleurs voisines, il naît continuellement des incertitudes qui conduisent généralement à de grosses erreurs.

Pour donner plus exactement la mesure du bleu, nous examinons la teinte obtenue dans une observation au travers d'un verre jaune dégradé ; on obtient alors, en faisant la lecture du

jaune au blanc du dégradé, sur fond bleu, un spectre de couleurs dont les teintes vont insensiblement du jaune au bleu, en passant par un vert très pur, qui est le point où le jaune du dégradé et le bleu observé atteignent la même valeur.

Ce vert varie d'intensité en se déplaçant sur le dégradé, suivant les bleus observés. Avec des laits très opaques, le bleu est pâle et le vert, également clair, se lit dans les derniers tons du jaune ; avec des laits pauvres, le vert augmente d'intensité et se déplace en sens inverse. Le point où se forme le vert pur, dans une lecture, mesure, par suite, l'intensité du bleu et correspond à un lait dont la valeur butyreuse est lue sur l'échelle, l'appareil ayant été gradué avec un lait très riche, amené par dilution à des titres déterminés.

Le dispositif qui nous a servi comprend une lame de verre bleu et une lame de verre jaune ; chacune de ces lames est formée par l'assemblage d'une lame de verre blanc et d'une lamelle de couleur ; dans la face blanche du verre bleu, on a creusé, à l'aide de l'acide fluorhydrique, une petite cuvette rectangulaire, allongée en ruban. Le côté opposé à la lamelle ayant été préservé au bitume de Judée, le dégradé du verre jaune a été obtenu par des immersions dans l'acide fluorhydrique, la dernière immersion dissolvant intégralement la lamelle jaune de l'assemblage et donnant le blanc, dernier ton de la gamme. La lame jaune s'applique sur la cuvette par le dos du dégradé et la ferme exactement.

Pour une observation, la cuvette est remplie de lait, jusqu'à ce qu'elle déborde ; on assemble les deux lames, et l'on fait la lecture sur fond blanc.

Cette appréciation de couleur étant à la portée de tout le monde, l'appareil peut donner des indications utiles dans l'essai domestique du lait.

Séparation électrolytique : 1° du manganèse d'avec le fer ; 2° de l'aluminium d'avec le fer,

Par MM. HOLLARD et BERTIAUX.

L'article que nous avons publié dans le numéro des *Annales* de septembre 1903 contient quelques erreurs qu'il y a lieu de corriger :

A la 21^e ligne de la page 325, ajouter, après « *on filtre* » : « *on réduit par un petit morceau de zinc le sulfate ferrique qui a pu se former* ».

Dans le tableau de la page 326, les 4 chiffres de la 7^e colonne

(Fe trouvé) doivent être remplacés par les suivants : 0.1993 ; 0.1987 ; 0.1993 ; 0.1997.

Enfin, le premier tableau (Al — Fe) de la page 327 est complètement inexact et doit être remplacé par le suivant :

Quantités pesées	Fe trouvé	Quantités pesées	Fe trouvé	Quantités pesées	Fe trouvé
{ Al 1,0000 Fe 0,1993	0,1977	{ Al 0,2500 Fe 0,0997	0,0994	{ Al 0,2500 Fe 0,1993	0,1974
{ Al 0,5000 Fe 0,0997	0,0994	{ Al 0,5000 Fe 0,0997	0,0961	{ Al 0,2500 Fe 0,0498	0,0508
{ Al 0,1000 Fe 0,1993	0,1971	{ Al 1,0000 Fe 0,0498	0,0493	{ Al 0,2500 Fe 0,0997	0,1007

Compte rendu du Congrès international d'hygiène et de démographie et du Congrès international de l'aliterie tenus à Bruxelles.

Le Congrès international d'hygiène et de démographie, qui s'est tenu à Bruxelles du 2 au 8 septembre et qui comptait plus de 1.700 membres, dont environ 500 délégués par les divers gouvernements et sociétés savantes, a été très brillant, tant par le nombre des notabilités scientifiques qui ont pris part aux travaux du Congrès, que par l'importance des questions portées à l'ordre du jour des diverses sections.

Grâce au Comité d'organisation, auquel tous les congressistes se sont plu à rendre hommage, rien n'avait été négligé pour que chacun emportât, de son séjour à Bruxelles, l'agréable souvenir d'une réception réellement grandiose. Ouverture du Congrès, présidée par S. A. R. Mgr le prince Albert, raout au palais du roi, raout à l'hôtel de ville de Bruxelles, soirée de gala au théâtre de l'Alhambra, excursion à Anvers, avec réception et déjeuner offert par la ville, excursion à Spa et au parc de Tervueren, où se trouve l'Exposition du Congo belge, etc., etc., ont rempli agréablement le temps qui n'était pas consacré aux travaux des diverses sections.

La 2^e section, comprenant l'hygiène alimentaire, dont nous avons suivi plus particulièrement les travaux, comme délégué du Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, a adopté un certain nombre de vœux et de résolutions qui sont de nature à intéresser nos collègues. La question de la réglementation de la vente du lait, entre autres, avait été l'objet de plusieurs rap-

ports importants, qui ont été discutés très vivement en séance, et elle a été résolue par l'adoption des vœux suivants :

1° Sous le nom de lait, on ne peut mettre en vente que du lait entier ;

2° Par lait entier, on doit entendre le produit de la traite des vaches saines ;

3° Il est inutile et dangereux de fixer des limites minima pour la composition des laits naturels ;

4° En matière d'expertise, le contrôle à l'étable permet seul de se prononcer dans tous les cas de fraude, notamment en ce qui concerne l'écémage ;

5° Il convient d'interdire la vente des laits pauvres, même naturels. Chaque pays établira, d'après ses données particulières, les limites minima pour les laits pauvres naturels dont la vente doit être interdite ;

6° Interdiction de vendre les laits demi-écémés ou écémés dans les mêmes locaux que ceux destinés à la vente du lait entier ;

7° Obligation d'établir un service d'inspection rigoureux pour assurer l'hygiène et la salubrité des étables et vacheries.

Tout le monde reconnaîtra la très grande importance des vœux émis par le Congrès d'hygiène et de démographie de Bruxelles, et nous sommes heureux de constater que c'est grâce à l'initiative de MM. les docteurs Brouardel et Bordas et à la valeur des arguments qu'ils ont apportés à la discussion que le Congrès a posé les principes réellement scientifiques qui doivent inspirer la réglementation de la vente du lait et assurer la répression de la fraude.

Comme M. le docteur Brouardel peut être considéré comme représentant les idées du Comité consultatif d'hygiène de France et M. le docteur Bordas comme représentant celles du Laboratoire municipal et de la Préfecture de police chargée de poursuivre la répression des fraudes, il est permis d'espérer qu'en France, les vœux émis par le Congrès de Bruxelles inspireront une nouvelle réglementation de la vente du lait et qu'avec les moyennes, les tables de mouillage et d'écémage, nous verrons disparaître la fraude du lait par écémage, fraude qui, d'après le docteur Budin, enlève chaque année 80.000 enfants à la France.

Depuis longtemps, les experts s'étaient élevés contre les moyennes, les tables de mouillage et d'écémage dressées par le Laboratoire municipal de Paris, et proclamaient comme seul probant, dans les expertises de lait, le contrôle à l'étable ; s'ils ont satisfaction sur ce point, ce sera grâce à M. le docteur Bordas, qui aura marqué son départ du Laboratoire municipal en faisant adopter par le Congrès de Bruxelles des décisions qui lui font grand honneur.

Il appartiendra à M. Sanglé-Ferrière, qui a tant fait pour relever le service d'analyses du Laboratoire municipal, et à son nouveau collaborateur, M. de Brévans, de prendre toutes les mesures de nature à faciliter les contre-expertises en matière de lait. Le Laboratoire municipal est muni de deux appareils frigorifiques qui ont coûté 40.000 francs aux contribuables ; espérons que ces appareils seront mis en fonctionnement pour le lait et que le parquet finira par pouvoir disposer du 3^e échantillon de lait indispensable pour les contre-expertises, ce qu'il n'a pu obtenir jusqu'à présent.

La définition du lait entier, telle qu'elle a été formulée par le Congrès d'hygiène, aura, ce nous semble, besoin d'être complétée, surtout en matière d'expertise. On sait, en effet, que le lait provenant de la traite du soir est, en général, beaucoup plus riche en beurre que celui provenant de la traite du matin et de midi, de sorte que, si l'on comparait le lait du matin saisi chez un débitant avec le lait fourni par le contrôle à l'étable sur la traite du soir, on serait amené à conclure à un écrémage du premier lait ; il faudrait donc entendre par lait entier le produit de la traite complète, c'est-à-dire du mélange des laits provenant des diverses traites pratiquées dans la même journée.

Comme les laits mis en vente ne sont pas toujours le résultat du mélange des traites et qu'on ne peut obliger les fermiers à n'expédier qu'un mélange des traites, il semble qu'en matière d'expertise, si l'on n'a pas de données précises sur l'heure de la traite, on ne devrait prendre comme terme de comparaison que le lait de la traite du matin, qui représente la composition minima du lait.

A propos des questions suivantes : « *Y a-t-il lieu d'autoriser l'emploi d'antiseptiques dans les matières alimentaires qui ne peuvent être stérilisées ? Dans le cas de l'affirmative quels pourraient être ces antiseptiques ?* » La 2^e section du Congrès d'hygiène a tenu à ratifier les vœux du Congrès international d'hygiène de 1900 et ceux du Congrès de médecine légale tenu en 1903, en prohibant, sans exception, l'emploi des antiseptiques dans les denrées alimentaires et dans les boissons, et il a complété sa décision en donnant des antiseptiques la définition suivante :

Tout corps qui, employé à petite dose, est capable d'empêcher la fermentation des matières organiques.

Quelques congressistes, et je suis du nombre, ont estimé que cette interdiction était trop absolue et qu'il aurait été sage de laisser la porte ouverte à l'étude des conservateurs non nocifs et applicables seulement à des cas particuliers.

La principale objection que font les hygiénistes à l'emploi d'un antiseptique, même très peu nocif, c'est que, si les antiseptiques de ce genre étaient autorisés, le consommateur serait exposé à en absorber journellement, dans ses aliments et dans

ses boissons, des doses minimales et inoffensives dans l'espèce, mais qui, en s'accumulant chaque jour, finiraient par constituer des doses dangereuses pour sa santé. Nous reconnaissons toute la valeur de cet argument, mais, en envisageant seulement, comme le faisait la question posée au Congrès de Bruxelles, les *matières ne pouvant pas être stérilisées*, il faut reconnaître qu'elle perd beaucoup de son importance. En effet, en fait de matières qui ne peuvent être stérilisées par les procédés physiques, je ne vois guère que certains vins blancs et le beurre. En ce qui concerne les vins, la question est résolue et réglementée par le mutage à l'aide de l'acide sulfureux ou des bisulfites ; il reste donc un seul produit, le beurre ; si on laisse de côté les beurres frais, qui, s'ils sont préparés convenablement, constituent une denrée de conservation suffisante pour répondre aux besoins de la consommation, il ne reste à envisager que le beurre salé, qui est l'objet d'un commerce d'exportation considérable et qui doit pouvoir se conserver pendant longtemps sans rancir. L'emploi d'un sel (chlorure de sodium) additionné de 0,5 p. 100 d'un antiseptique très peu nocif ne semblerait donc pas devoir présenter d'inconvénients ; en tout cas, ce point valait d'être examiné ; il le sera, du reste, plus utilement par un prochain Congrès de laiterie.

La règle posée par le Congrès d'hygiène comporte, d'ailleurs, des exceptions, et il suffira de citer le fumage des viandes, le mutage des vins, le reverdissage des légumes par le sulfate de cuivre, la préparation des poissons (*stocfish*) au moyen de la chaux, les jambons boratés et sulfités, qui sont importés en France. Bien que l'emploi de ces conservateurs soit interdit à la charcuterie française et bien que le sulfate de cuivre, l'acide sulfureux, les phénols, la chaux soient des corps rentrant dans la définition des antiseptiques formulée par le Congrès de Bruxelles, leur emploi est cependant toléré, autorisé et même réglementé ; on voit que, même en hygiène, il n'y a rien d'absolu, même une définition.

La question de l'analyse bactériologique des eaux et de l'unification des méthodes pour la numération des colonies a été traitée devant la première section du Congrès ; elle n'a pu être résolue d'une manière définitive, et il a été décidé qu'elle serait renvoyée à une Commission internationale. Pour nous, qui avons pu voir, au premier Congrès de chimie appliquée qui a eu lieu à Bruxelles, l'obstruction apportée à cette étude par les bactériologistes s'occupant plus spécialement de la bactériologie des eaux, nous doutons fort que cette Commission aboutisse à cette solution désirable, car ces messieurs ne paraissent nullement disposés à laisser les chimistes prendre pied sur le terrain de la bactériologie des eaux. Constatons, en passant, que la présence de coli-bacille dans les eaux, au point de vue de la potabilité de

l'eau, paraît avoir beaucoup perdu de l'importance qu'on y attachait.

La question de l'épuration des eaux d'égout a donné lieu, dans la première section du Congrès, à une vive discussion entre M. Bechmann, partisan de l'épuration par l'épandage sur le sol, et son ancien collaborateur, M. Delaunay, qui s'est fait le champion de l'épuration par les lits bactériens et les bassins septiques, procédés qui viennent d'être expérimentés en grand à Manchester. Les faits et les résultats exposés par M. Delaunay ont vivement intéressé le Congrès et ont semblé rallier la majorité aux nouveaux procédés d'épuration par les lits bactériens.

Telles sont les questions traitées au Congrès d'hygiène de Bruxelles qui m'ont paru de nature à intéresser nos collègues. Je tiens, en terminant, à dire que la 2^e section a fait une ovation chaleureuse à M. le professeur Gréhant et à constater le grand succès de l'intéressante conférence faite par le savant professeur du Muséum à l'Institut Solvay, sur l'oxyde de carbone, le grisou et l'alcool.

Le Congrès d'hygiène avait organisé une Exposition d'hygiène où nous avons vu de très beaux appareils de laboratoire pour la bactériologie, des appareils spéciaux de la maison Drostén pour l'analyse du lait et une remarquable collection de singes faisant ressortir les ravages de la tuberculose humaine et animale inoculée. Nous avons remarqué une petite boîte qui devait contenir l'appareil de M. Varennes pour l'essai du lait, appareil qui a reçu le prix de 3.000 fr. donné par le journal *l'Echo de Paris*; nous aurions été très désireux d'examiner cet appareil, dont nous n'avons trouvé aucun exemplaire à Paris; malheureusement, la boîte était close et fermée à clef, et nous n'avons pu satisfaire notre curiosité.

Un Congrès international de laiterie, auprès duquel nous étions délégué par la Société française d'hygiène et par le Syndicat de la Presse scientifique, a eu lieu à Bruxelles immédiatement après le Congrès d'hygiène.

Les congressistes, au nombre d'environ 300, ont été très aimablement reçus au Ministère de l'agriculture, dans une soirée offerte par M. le baron van der Bruggen, Ministre de l'agriculture.

La question la plus importante portée à l'ordre du jour du Congrès de laiterie visait une entente internationale pour la dénaturation de la margarine et des produits similaires pouvant servir à la fraude des beurres par l'adjonction de matières faciles à déceler dans les mélanges avec le beurre.

Malgré une opposition très vive de la part des nombreux chimistes hollandais, qui s'élevaient contre le projet de dénaturation,

en prétendant que leurs certificats de contrôle suffisaient pour établir la pureté des beurres hollandais exportés, le Congrès, considérant qu'il est établi que l'analyse chimique et les règlements d'expertises ne permettent pas de déceler les fraudes des beurres dans tous les cas, a émis le vœu qu'une entente internationale impose l'obligation de la dénaturation de la margarine et des matières grasses pouvant servir à frauder le beurre, conformément aux prescriptions de la loi belge, c'est-à-dire la dénaturation par addition d'huile de sésame et de fécule déshydratée.

La loi sur la margarine et les règlements d'expertises qui devaient assurer la répression des fraudes dans le commerce du beurre vont donc aller rejoindre les vieilles lunes, avec les tables de mouillage et d'écémage du lait, si, comme il faut l'espérer, nos pouvoirs publics tiennent compte des vœux formulés par les deux importants Congrès internationaux qui viennent d'avoir lieu à Bruxelles.

FERDINAND JEAN.

V^e Congrès international de chimie appliquée

Compte rendu des séances de la section VIII a.

(Denrées alimentaires).

La section VIII avait à s'occuper des questions relatives aux denrées alimentaires, à l'hygiène et à la pharmacie et était divisée en deux sous-sections *a* et *b*. Nous commençons par la section VIII *a* le compte rendu succinct des travaux du Congrès, parce que cette section s'est occupée surtout de chimie analytique, ce qui rentre tout à fait dans le cadre de ce Recueil.

1^{re} séance

Présidence de M. le Dr VON BUCHKA, de Berlin.

1. *Développement et importance de la chimie alimentaire, considérée au point de vue pratique et scientifique.* — Après un court historique de l'histoire des falsifications, le Dr V. Buchka développe les progrès réalisés par la chimie dans la recherche de ces falsifications. Il décrit ensuite les progrès réalisés dans cette branche au point de vue de l'hygiène depuis la loi allemande de 1879. Il constate l'état satisfaisant du contrôle officiel des denrées alimentaires dans l'empire allemand et le souci des fabricants de ces denrées d'améliorer les conditions de fabrication selon les progrès de l'hygiène et de la science. Cette très intéressante communication a été suivie d'une discussion rapide.

2. *Recherche des graisses végétales dans les graisses animales, notamment dans la graisse de porc et le beurre,* par le Dr A. BÖMER, de Münster. — L'auteur base cette recherche sur la

séparation de la phytostérine des graisses végétales et de la cholestérine des graisses animales et sur la formation des éthers acétylés de ces corps à fonction alcoolique. Grâce à ces réactions, on reconnaît l'addition de la margarine dans le beurre.

2^e séance

Président, M. G. MORPURGO, de Trieste.

1. Reprenant une communication de M. PARODI, du Caire, M. ANDRÉ, de Bruxelles, sollicite l'Assemblée de nommer une *Commission internationale* pour la rédaction d'un *Codex alimentarius*. Cette Commission étudierait les conditions dans lesquelles ce code pourrait être rédigé et présenterait au prochain Congrès un rapport tendant à obtenir, sur cette question si importante, une réglementation officielle et internationale.

2. *Examen et appréciation des eaux-de-vie de vin, cognac, rhum, arak, etc.*, par M. K. WINDISCH, de Geisenheim.

M. FRÉSENIUS, de Wiesbaden, au nom de la Commission internationale des analyses, répond à cette question très importante. Ensuite, une discussion s'engage entre MM. SCHACHERL, de Vienne; BAJIC, de Belgrade; MASTBAUM, de Lisbonne; SONNES, de Darmstadt; ROCQUES, de Paris; VANDEVELDE, de Gand, et QUANTIN, du Havre.

3. *Examen et appréciation des eaux-de-vie de prunes et examen et appréciation des vins*, par M. BAJIC, de Belgrade. — Un certain nombre d'échantillons d'eau-de-vie de quetsch (ou prunes) d'origine certaine ont été analysés par l'auteur. Les dosages les plus importants à effectuer sont ceux du furfurol, des éthers et des aldéhydes. La recherche de l'acide cyanhydrique est également indispensable.

Le dosage de l'acide libre, dans les vins, est considéré par l'auteur comme de première importance. La quantité d'acide restant, lorsqu'on a déduit de l'acidité totale les acides volatils et l'acide tartrique, doit être calculée en acide succinique. Dans les vins naturels hongrois, il existe un rapport constant entre ce chiffre d'acidité réduit et le chiffre d'alcool.

Présence et dosage d'acides organiques dans le vin, par M. PARTHEIL, de Bonn. — L'auteur s'est occupé plus spécialement de l'acide lactique. Le dosage exact de cet acide dans le vin peut s'effectuer sous forme de sel barytique. On se base sur ce fait que les tartrate, citrate et succinate de baryte sont presque insolubles dans l'alcool à 80°. Au contraire, le lactate et l'acétate s'y dissolvent. On filtre. Le filtratum est évaporé pour chasser l'alcool, puis soumis à un courant de vapeur surchauffé, qui enlève l'acide acétique et l'acide lactique. On dose l'acide lactique par décomposition en oxyde de carbone, et l'on mesure ce gaz.

5. *Examen et appréciation des vins hongrois*, par J. SZYLAGYI, de

Budapesth. — L'auteur communique de nombreuses analyses de vins. Il estime que les conditions atmosphériques anormales de maturation des raisins et les maladies de la vigne ont une même influence sur la composition des vins naturels. On doit donc tenir compte de ces conditions dans leur appréciation. Il serait intéressant de connaître chaque année les conditions générales dans lesquelles se sont produites la végétation et la récolte des raisins dans chaque vignoble.

Après cette communication, MM. FRÉSENIUS, WINDISCH, LOHMANN, WOLFF, BEIN et SZYLAGYI s'entretiennent de la nature et de la valeur des vins hongrois.

Suit le texte des propositions soumises dans cette séance à la section VIII a.

Proposition ANDRÉ :

« Je propose au Congrès d'émettre le vœu de voir les gouvernements des différents pays publier un code des méthodes admises par les chimistes de ces pays pour les analyses des denrées alimentaires et de désigner un ou plusieurs membres pour faire partie d'une Commission officielle internationale qui se réunirait de temps à autre, notamment à l'occasion des Congrès de chimie appliquée, pour s'entendre, d'abord, au sujet de la rédaction d'un code international, et ensuite procéder à la révision périodique de ce code ».

Proposition ROCQUES :

« Je propose au Congrès de désigner désormais le coefficient d'impuretés totales dans les alcools sous le nom de *coefficient des substances volatiles non alcooliques* ou *coefficient non alcool* ».

Proposition MASTBAUM :

1. Le coefficient d'impureté, d'après la méthode du Laboratoire municipal de Paris, n'a, pour les eaux-de-vie naturelles, aucune signification hygiénique.

2. Au point de vue technique, sa signification est très faible pour les eaux-de-vie naturelles. La diminution du coefficient n'est malheureusement pas à considérer comme un progrès, mais beaucoup plus fréquemment, elle constitue un indice de la moindre valeur du produit.

3. Le coefficient d'impureté possède quelque signification en analyse, parce qu'il peut permettre de reconnaître avec une certaine certitude l'addition d'alcool d'industrie aux alcools naturels. Mais les chiffres limites indiqués par MM. LUSSON et ROCQUES, pour les eaux-de-vie françaises, ne sont pas applicables à des eaux-de-vie d'autre provenance.

Proposition QUANTIN :

1. La section d'hygiène renouvelle le vœu adopté par le Congrès international de chimie de 1896, qu'il soit fixé un maximum à la teneur en impuretés des spiritueux naturels.

2. Attendu que la fixation d'un minimum d'impuretés au-des-

sous duquel les spiritueux naturels seraient considérés comme additionnés d'alcool d'industrie est une mesure contraire à l'hygiène, qu'une pareille fixation, tout en restant inefficace pour empêcher l'addition d'alcool d'industrie dans les spiritueux naturels, serait un obstacle au progrès de l'industrie des fermentations et provoquerait l'addition méthodique d'impuretés, la section VIII a émet l'avis qu'il y a lieu de ne pas fixer de minimum à la proportion d'impuretés que devront contenir les spiritueux.

3^e séance.

Présidence : M. JANKE, de Brême.

1. M. VON BUELKA donne lecture d'une communication faite à la section V par M. SACHS, de Bruxelles, sur la *graduation des vases*.

2. *Matières colorantes artificielles dont l'emploi peut être autorisé dans les aliments*. — Cette communication donne lieu à une légère controverse entre MM. V. BUCHKA, PAUL, de Berlin, et BRIN, de Berlin.

4^e séance.

Président : M. LUDWIG, de Vienne.

1. *Chimie et physiologie des préparations nutritives*, par M. HUNTZ de Berlin, au nom de M. J. KÖNIG, de Münster.

M. le professeur König examine, après une rapide division des préparations nutritives. 1^o leur façon de se comporter dans l'appareil digestif; 2^o leur action sur l'accroissement du corps.

2. *Dosage des pentosanes, de la cellulose et de la lignine dans les préparations alimentaires et les subsistances*, par J. KÖNIG, de Münster. On peut arriver à la séparation presque complète des pentosanes par le procédé de König pour le dosage de la fibre cellulosique. On débarrasse cette fibre de la lignine qui y est contenue, en la traitant par l'eau oxygénée et l'ammoniaque, qui, sans attaquer la cellulose, oxyde la lignine.

Pour doser les pentosanes, il faudrait, dit le Dr P. ZIPPERER, de Darmstadt, perfectionner la méthode.

3 *Réactions colorées des enzymes*, par M. NEUMANN DE WENDER, de Czernowitz.

4. *Recherches sur la toxicité*, par VANDEVELDE, de Gand. — La méthode décrite par l'auteur consiste à étudier l'influence de certaines combinaisons sur les cellules vivantes des plantes. A ce point de vue, il a examiné l'influence des alcools et des essences, et il a constaté que la toxicité s'élève graduellement des alcools aux éthers, aux terpènes, aux cétones, aux aldéhydes et

aux phénols. MM. MASTBAUM, QUANTIN et ANDRÉ prennent part à la discussion.

5. *Dosage des hydrates de carbone dans les matières alimentaires*, par M. K. VON BUCHKA, de Berlin: — Il est à souhaiter, conclut l'auteur, qu'on définisse les conditions dans lesquelles doit être préparée la liqueur de Fehling, ainsi que le procédé opératoire à employer. Le grand nombre des méthodes suivies produit une confusion regrettable. Une convention internationale s'impose donc.

6. Le vœu de M. ANDRÉ est admis avec modification et amène la nomination d'une *Commission internationale pour la rédaction d'un code de l'analyse des denrées alimentaires*. Cette Commission est composée de MM. LUDWIG, de Vienne; MINOVICI, de Bucarest; PIUTTI, de Naples; CHUART, de Lausanne; C. CHICOTTE, de Madrid; GIRARD, de Paris; SCHÆPP, de Hollande; VON BUCHKA, de Berlin, avec M. ANDRÉ, de Bruxelles, comme président. C'est seulement après avoir réuni les matériaux qu'une demande d'intervention officielle pourra être introduite auprès des gouvernements.

5^e séance.

Président: M. RUBNER, de Berlin.

1. *Recherche spectroscopique des matières colorantes dans les produits alimentaires*, par M. J. FORMANECK, de Prague. — Le procédé de recherche spectroscopique employé par l'auteur est basé sur ce fait que les colorants simples donnent, dans le spectre, des bandes d'absorption toujours semblables comme forme et position. Mais, si l'on fait varier la nature du dissolvant, ces bandes varient à leur tour. De là une division en groupes qui, au moyen d'essais consécutifs en diverses solutions, permet de reconnaître les colorants simples et les mélanges.

2. *Examen et appréciation des matières alimentaires à base de jaune d'œuf*, par MM. JUCKNACK et G. FINDLER, de Berlin. — Un procédé de recherche du jaune d'œuf dans la margarine est décrit par M. FINDLER. M. JUCKNACK s'occupe surtout des pâtes alimentaires et du cognac aux œufs.

3. *Essai de 50 couleurs dérivées du goudron de houille*, par M. J. W. CHLOPIN, de Dorpat. — La loi du 15 janvier 1898 interdit en Russie l'emploi des colorants artificiels dans les matières alimentaires.

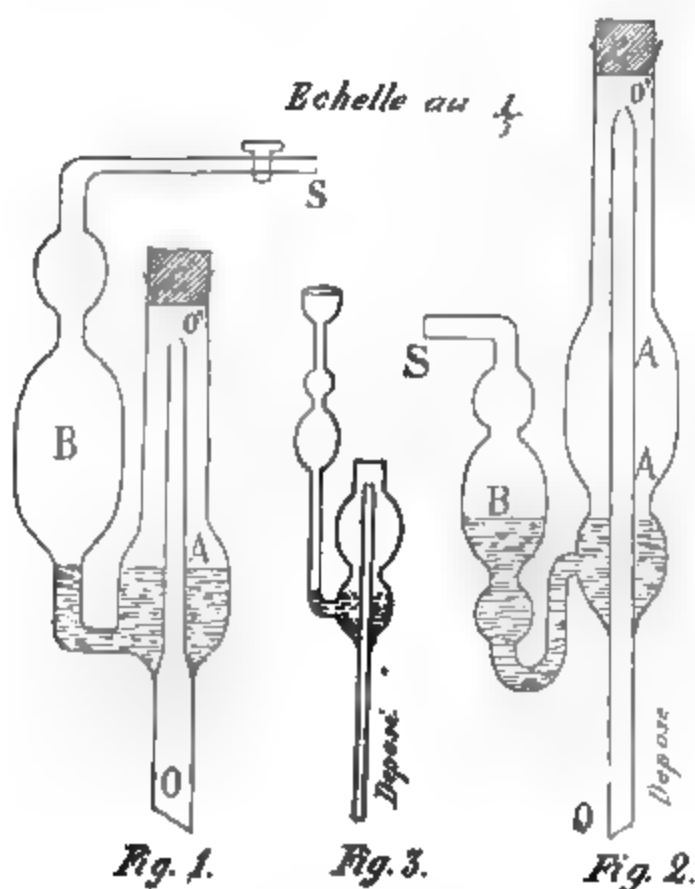
Un prix a été fondé pour récompenser les recherches sur l'action physiologique des couleurs artificielles. Des essais par ingestion stomacale ont été faits sur des animaux. L'auteur donne la liste des couleurs expérimentées: 15 ont été trouvées toxiques, 18 ont été présumées telles. Des essais faits sur l'homme n'ont révélé que deux couleurs toxiques dans ces conditions. Jusqu'à

présent, il ne semble pas y avoir de relation définie entre la constitution chimique et l'action physiologique.

4. Le reste de la séance est consacré à une longue discussion entre MM. MASTBAUM, QUANTIN et les membres présents, relativement à la valeur du coefficient dit d'impuretés dans l'analyse des eaux-de vie. L'assemblée adopte les propositions présentées, mais en les restreignant quelque peu, parce que, ainsi que l'ont fait remarquer judicieusement plusieurs membres, ce n'est pas dans une discussion hâtive qu'on peut prendre une décision définitive dans une matière aussi délicate.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouveau laveur et nouveau tube de sûreté. — M. H. VIGREUX (*Bulletin de la Société chimique de Paris* du 5 août 1903, page 841). — Le laveur de M. Vigreux se compose (fig. 2) d'un tube vertical en verre A, assez large, dans lequel



pénètre, presque jusqu'à l'extrémité, le tube OO' abducteur de gaz.

A une certaine distance de l'orifice intérieur O , ce tube OO' est soudé extérieurement à la partie inférieure du tube A . Le tube A porte une tubulure latérale, se terminant par une partie renflée B et un tube S .

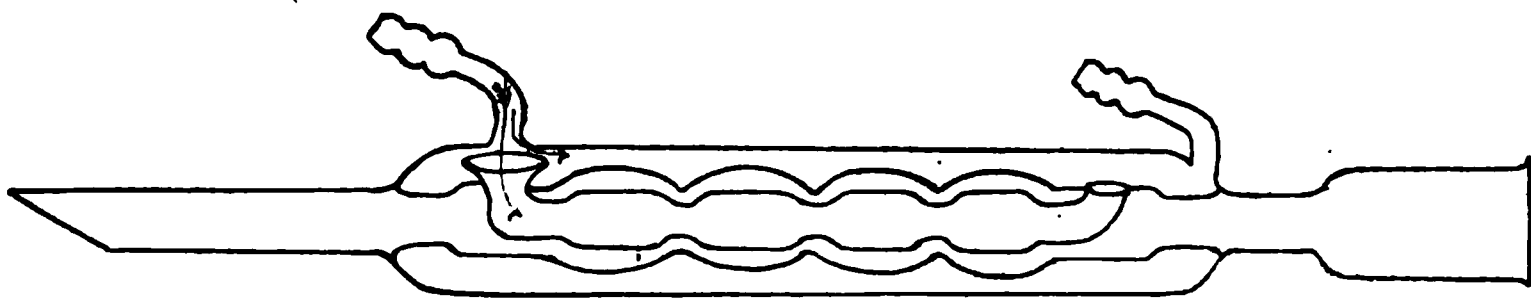
Le tube A est fermé, à sa partie supérieure, par un bouchon C , par lequel on y introduit le liquide laveur.

Le tube O étant fixé sur un appareil producteur de gaz, on voit que celui-ci, en se dégageant par O' , refoule le liquide en A , barbotte dans le vase B et sort par S . S'il y a absorption dans l'appareil producteur de gaz, le liquide laveur est refoulé en A , sans pouvoir remonter jusqu'à l'orifice O' .

La figure 1 représente le même appareil simplifié.

La figure 3 représente un tube de sûreté, construit d'après les mêmes principes. Ce tube est plus avantageux que les tubes en S, en ce sens que, s'il est bien construit le liquide n'est jamais aspiré, quelle que soit la violence de l'absorption.

Nouveau réfrigérant. — MM. BRACONNIER et G. CHATELAIN (1) (*Bulletin de la Société chimique de Paris* du 20 juillet 1903, p. 779). — Cet appareil rappelle celui d'Allihn et de Béhal, mais il est, de plus, à double circulation d'eau. On voit, en examinant la figure, que les vapeurs se laminent entre deux surfaces froides et qu'elles rencontrent une succession d'es-



paces alternativement évasés et écrasés; de là des remous, des détentes et l'impossibilité où se trouvent les vapeurs de se constituer en une colonne cylindrique dont la périphérie seule serait refroidie.

Un appareil composé de 4 boules, d'une longueur de 25 centimètres, suffit à condenser parfaitement les vapeurs produites par un litre d'alcool ou par un demi-litre d'éther en pleine ébullition.

Dosage volumétrique de la chaux et de la magnésie dans les eaux des marais salants. — M. A. d'ANSELME (*Bull. de la Soc. chimique* du 20 juillet 1903, p. 734) — Cette méthode repose sur l'emploi d'une solution titrée contenant du carbonate de soude et de la soude caustique. M. d'Anselme a remarqué que les sels de magnésie, dans un milieu saturé de chlorure de sodium, sont complètement précipités par une solution contenant 4 parties de carbonate de soude pour 1 partie de soude caustique, ce qui n'a pas lieu avec une solution de carbonate de soude seul.

On fait deux titrages successifs; dans le premier, on dose l'ensemble des sels de chaux et de magnésie, et, dans le second, on dose les sels de chaux seuls; on obtient la magnésie par différence.

1^{er} titrage (chaux et magnésie). — On prend 100 cc. d'eau salée; on y ajoute 10 cc. de liqueur alcaline normale (8/10 de molécule de carbonate de soude et 2/10 de molécule de soude

(1) Cet appareil a été imaginé et construit aux Laboratoires de l'usine de Dion-Bouton.

caustique); on chauffe; on filtre et l'on titre le filtratum au moyen de SO^4H^2 normal, en présence de la tropéoline; la proportion de liqueur alcaline saturée permet de calculer la somme des sels de chaux et de magnésie.

2^e titrage (chaux seule). — On prend 100 cc. d'eau salée; on ajoute 100 cc. de solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 10 p. 100, puis 10 cc. de liqueur alcaline normale; on ne chauffe pas, afin de ne pas éliminer d'ammoniaque par l'action de la soude caustique; on filtre, et l'on titre le filtratum; on peut ainsi calculer la chaux, et, par différence avec le titrage précédent, on peut calculer la magnésie.

Conservation des solutions titrées de monosulfure de sodium. — M. PROTHIÈRE et M^{lle} REVAUD (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 novembre 1902). — M. Prothière a proposé (1) de doser volumétriquement le zinc au moyen d'une solution titrée de monosulfure de sodium, qui, lorsque tout le zinc est précipité, réagit sur un papier imprégné d'une solution d'émétique.

Il est important d'avoir une solution de monosulfure de sodium susceptible de se conserver assez longtemps. M. Prothière et M^{lle} Revaud ont fait des expériences dans le but d'obtenir une solution remplissant cette condition, et voici les conclusions de leurs recherches :

L'air seul agit sur les solutions titrées de monosulfure de sodium, tandis que la lumière est sans action sur elles. Il est donc nécessaire de les préserver du contact de l'air; on y parvient en les recouvrant d'une couche d'huile. De toutes les huiles qu'ont expérimentées M. Prothière et M^{lle} Revaud, l'huile d'olive est celle qui réussit le mieux, et il suffit de recouvrir les solutions d'une couche très peu épaisse de cette huile.

M. Prothière se sert, pour loger sa solution de monosulfure de sodium, d'un flacon semblable à ceux qu'on employait autrefois pour préparer le sirop d'éther; ce flacon porte une tubulure inférieure, bouchée avec un bouton de caoutchouc percé d'un trou, dans lequel on fixe un robinet en verre finement effilé; l'orifice supérieur du flacon est fermé également par un bouchon de caoutchouc percé d'un trou, dans lequel glisse, à frottement doux, une baguette de verre qui sert d'obturateur mobile et au moyen duquel on peut donner au flacon l'air indispensable à l'écoulement du liquide.

On verse une légère couche d'huile au-dessus de la solution monosulfurée, et celle-ci peut se conserver pendant plusieurs mois, sans qu'on ait à craindre que son titre ne s'affaiblisse. Il

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1902, p. 301.

convient toutefois de l'essayer de temps à autre et de renouveler la solution lorsque le léger nuage d'un demi-centimètre environ d'épaisseur qui flotte au-dessus de l'huile approche de la tubulure.

Dosage des cyanures dans le gaz de houille. — M. F. FIESCHI (*Bull. de la Soc. chimique du nord de la France*, 1903, p. 136). — On fait passer 100 litres du gaz à analyser, à la vitesse de 60 à 70 litres à l'heure, dans une série de trois flacons laveurs contenant chacun un mélange de :

- 20 cc. de sulfate ferreux à 10 p. 100 ;
- 20 cc. de potasse caustique à 30° Baumé ;
- 10 cc. d'eau distillée.

Il faut avoir soin d'éviter soigneusement la présence du goudron, et, s'il y a lieu, mettre avant les laveurs une éprouvette à sciure de bois. Le premier laveur noircit rapidement, par suite de la formation de sulfure de fer ; vers la fin de l'expérience, le second noircit légèrement, selon la teneur du gaz en hydrogène sulfuré ; le troisième doit rester vert-pomme.

Le contenu des 3 flacons est réuni dans un ballon jaugé de 250 cc. ; on rince avec 20 cc. de lessive de potasse, puis avec de l'eau ; on ajoute le tout au contenu du ballon et l'on complète 250 cc. : on filtre et l'on prend 50 cc. de filtratum, qu'on acidule avec 10 cc. de SO^4H^2 ; on ajoute encore 50 cc. d'eau, puis on verse, avec une burette graduée, une solution titrée de sulfate de zinc, jusqu'à précipitation complète du ferrocyanure de potassium à l'état de ferrocyanure de zinc. On constate que ce but est atteint de la façon suivante, et c'est en cela que réside l'originalité de la méthode indiquée par M. Fieschi :

On prend un filtre rond, au centre duquel on dépose une goutte de solution de perchlorure de fer ; on prend ensuite, avec un agitateur, une goutte de la liqueur à essayer, et on la place sur le filtre, à une petite distance du perchlorure ; la goutte, en s'étendant, laisse au centre le ferrocyanure de zinc insoluble et arrive au contact du perchlorure ; il se produit alors une auréole de bleu de Prusse, tant qu'il reste des traces de ferrocyanure soluble dans la liqueur à essayer. Il faut avoir soin que les gouttes n'empiètent pas trop les unes sur les autres, et, comme la coloration augmente d'intensité avec le temps, il est bon, lorsqu'on approche du point de saturation, d'attendre 40 à 50 secondes avant de faire l'observation.

Pour faire cet essai, on se sert généralement de liqueurs titrées N/20, qu'on prépare de la façon suivante :

1° On dissout 21 gr. 1 de ferrocyanure de potassium cristallisé, et l'on complète un litre ;

2° On dissout 16 gr. de sulfate de zinc cristallisé dans un peu d'eau ; on ajoute 7 à 8 cc. de SO^4H^2 à 66°, et l'on complète un

litre ; on vérifie cette solution, qui n'est jamais juste, en prenant 25 cc. de solution n° 1, dans laquelle on verse de la solution n° 2 jusqu'à précipitation complète, en faisant l'essai à la touche comme précédemment.

Dosage des matières organiques dans les eaux et plus particulièrement dans celles qui renferment des chlorures ou des bromures. — M. C. LENORMAND (*Bull. Soc. chim.* du 5 août 1903, p. 810). — Lorsqu'on veut doser les matières organiques dans des eaux contenant des chlorures ou des bromures, dans l'eau de mer, par exemple, on obtient des résultats erronés, par suite du dégagement de chlore ou de brome qui se produit quand on ajoute SO^4H^2 .

L'auteur évite cette cause d'erreur en effectuant le dosage par colorimétrie. On fait bouillir l'eau à analyser avec une solution alcaline titrée de permanganate de potasse, et l'on déduit ensuite, par comparaison au colorimètre avec la liqueur titrée initiale, la quantité de permanganate disparu.

Les liqueurs nécessaires pour effectuer ce dosage sont :

1° Une solution de permanganate de potasse à 0 gr. 395 par litre (10 cc. de cette solution correspondent à 1 milligr. d'oxygène) ;

2° Une solution saturée de bicarbonate de soude.

On introduit dans un ballon 100 cc. de l'eau à analyser, 10 cc. de la solution de permanganate de potasse et 10 cc. de la solution de bicarbonate de soude ; on fait bouillir pendant 10 minutes, et, après refroidissement, on ramène le volume à 100 cc. : on laisse reposer complètement, puis on décante une partie de la liqueur dans une cuve du colorimètre ; on introduit dans l'autre cuve la solution témoin, préparée avec 10 cc. de liqueur manganique et 90 cc. d'eau, et l'on égalise les teintes au colorimètre.

Soit H la hauteur du liquide dans la cuve contenant le liquide témoin et H' la hauteur du liquide provenant du traitement de l'eau.

Etant donné que 10 cc. de solution de permanganate correspondent à 1 milligr. d'oxygène et qu'on a opéré sur 100 cc. d'eau, on trouve que la quantité de matières organiques, évaluée en oxygène et en milligr. par litre, est égale à :

$$10 \frac{H' - H}{H'}$$

Lorsqu'on applique cette méthode au dosage des matières organiques dans les eaux douces, on observe que la liqueur résultant de l'ébullition de l'eau avec le permanganate de potasse conserve, pendant des heures entières, un aspect louche, qui rend impossible l'examen colorimétrique. Pour rendre l'essai aussi rapide qu'avec les eaux salées, on ajoute à l'eau, en même temps que

les autres liqueurs, 1 cc. d'une solution saturée de sulfate de magnésie. L'hydrocarbonate de magnésie qui se précipite rend la clarification complète au bout de 10 à 15 minutes.

Lorsque la coloration du témoin n'est pas absolument comparable à celle de la liqueur provenant de l'eau à analyser, on fait bouillir 100 cc. d'eau distillée avec 10 cc. de permanganate, 10 cc. de bicarbonate de soude et 1 cc. de sulfate de magnésie, mais, en général, la préparation d'un tel témoin est inutile.

Solubilité de l'acide picrique dans l'éther. — M. G. BOUGAULT (Communication faite à la Société de pharmacie de Paris dans sa séance du 3 juin 1903). — Les auteurs prétendent à tort que l'acide picrique est plus soluble dans l'éther que dans l'eau ; l'eau en dissout 1,20 p. 100 ; l'éther *anhydre*, de densité 0,721, obtenu en lavant à l'eau l'éther ordinaire et le desséchant ensuite sur le chlorure de calcium, n'en dissout que 1,08 p. 100 environ. Lorsque l'éther anhydre est additionné d'eau, la solubilité de l'acide picrique augmente ; l'éther de densité 0,725, contenant 0,80 p. 100 d'eau, dissout environ 3,68 p. 100 d'acide picrique à 13 degrés ; l'éther de densité 0,726, contenant 1 p. 100 d'eau, en dissout environ 4 p. 100.

Ce qui est assez curieux, c'est que la solution d'acide picrique dans l'éther anhydre est sensiblement incolore ; l'absence de coloration ne résulte pas de la faible concentration de la solution, attendu que, si l'on ajoute une trace d'eau à la solution, elle prend immédiatement la coloration jaune caractéristique ; cette propriété permet de reconnaître si un éther est anhydre ou non ; en comparant la couleur de la solution à celle de solutions dans l'éther plus ou moins hydraté, on peut se rendre compte du degré d'hydratation de l'éther et décider quelle est sa densité entre 0,720 et 0,725.

Réaction nouvelle de certains alcools. — M. GAVARD (*Journal de pharmacie et de chimie* du 15 avril 1903). — Si l'on verse avec précaution une petite quantité d'éther sulfurique sur SO^4H^2 à 66° contenant de 5 à 20 p. 100 de nitrite de potasse, et si l'on évite de mélanger les liquides, on voit se développer, au bout de quelques minutes, une couleur bleue qui envahit tout le liquide et qui disparaît par agitation, en dégageant du bioxyde d'azote, pour réapparaître après repos ; cette coloration peut ainsi disparaître et réapparaître jusqu'à dix fois. La température de 15 à 30 degrés est la plus favorable pour la production de cette réaction.

On obtient la même réaction avec les corps suivants : formol, trioxyméthylène, acétone, aldéhyde éthylique, alcools méthyllique, éthylique, amylique, propylique, isopropylique, buty-

lique et isobutylique, sorbite, dulcite, mannite, érythrite, alcool benzylique, acide formique, acide trichloracétique, acide lactique, éther acétique, acétate d'amyle, oxalate d'éthyle, acétal, lévulose, glucose, xylose, arabinose, raffinose et saccharose.

La réaction est plus nette avec ceux de ces corps qui sont liquides; avec les autres, il faut en placer un fragment au-dessus de 1 à 2 cc. de réactif, puis ajouter rapidement 1 à 2 cc. d'eau, sans mélanger; quelques bulles se dégagent, et l'on voit, au bout de quelques minutes, paraître la coloration qui est généralement plus faible que pour les corps liquides.

La coloration est encore sensible, bien que très faible, avec une solution contenant 4 p. 100 d'alcool éthylique ou de formol.

M. Gavard n'a pu déterminer la composition du corps bleu qui se forme dans cette réaction et qui se dissocie par simple agitation.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'arsenic dans ses minerais et dans les sous-produits métallurgiques. — MM. E. PROST et Ed. VON WINIWARTER (*Bull. de l'Assoc. belge des chimistes*, 1903, p. 199). — L'arsenic est un des éléments dont le dosage se présente fréquemment dans les laboratoires industriels, et, quelle que soit la méthode employée pour la mise en solution d'une matière arsenicale, le dosage de l'arsenic est, en général, une opération assez compliquée, exposant aisément à des pertes.

Si l'attaque se fait par voie humide au moyen d' AzO^3H ou d'un autre réactif oxydant, l'arsenic doit être, d'abord, précipité de sa solution au moyen de l'acide sulfhydrique, en même temps que l'antimoine et les métaux du groupe du cuivre qui peuvent l'accompagner. Il faut ensuite transformer les sulfures d'arsenic et d'antimoine en sulfo-sels solubles, pour les séparer des autres métaux. Les sulfures sont ensuite régénérés par l'action d'un acide, puis redissous dans un réactif oxydant, afin de faire passer l'arsenic à l'état d'acide arsenique, précipitable par la liqueur magnésienne. Cette redissolution du sulfure d'arsenic, toujours mélangé à une assez forte proportion de soufre, est, comme on le sait, une opération délicate, qui nécessite, pour être complète, l'emploi d' AzO^3H fumant.

Dans la méthode par voie sèche, la matière est fondue avec du carbonate sodique et du soufre, de façon à transformer l'arsenic en sulfo-sel soluble. A la reprise par l'eau de la masse fondue, on obtient une solution contenant du sulfo-arséniate de sodium et, éventuellement, l'antimoine qui peut être renfermé dans la

substance. L'analyse est alors continuée comme dans le cas précédent. Dans cette façon d'opérer, on évite la précipitation par l'acide sulfhydrique, mais cet avantage est contrebalancé par la nécessité de fondre la matière avec du foie de soufre, opération assez longue et demandant à être conduite avec beaucoup de soin.

M. A. Van de Castele a apporté au dosage de l'arsenic une importante modification, permettant d'obtenir d'emblée, de la solution de n'importe quel produit arsenical, un précipité contenant l'arsenic à l'état d'arséniate ammociaco-magnésien pur.

Le principe de l'opération est le suivant : dissoudre la substance par AzO^3H fumant, afin de transformer l'arsenic en acide arsénique ; déplacer ensuite AzO^3H par SO^4H^2 , qui insolubilise le plomb ; ajouter à la solution, séparée du sulfate de plomb, *de l'acide tartrique* et précipiter l'arsenic par la liqueur magnésienne, après neutralisation par l'ammoniaque. Grâce à la présence du tartrate alcalin, l'ammoniaque est sans action sur les métaux qui peuvent accompagner l'arsenic, et l'on arrive ainsi d'emblée à séparer ce dernier sous une forme parfaitement définie. Les manipulations sont, dans cette façon d'opérer, réduites au minimum, et il en est, par conséquent, de même des causes de perte.

Les auteurs ont soumis ce procédé à une série d'essais, et ils ont constaté qu'il donne des résultats précis.

Voici le détail du mode opératoire qu'ils ont suivi :

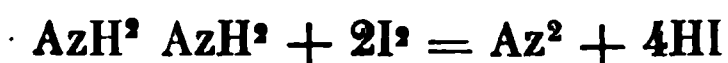
Attaquer 1 gr. de matière par 10 cc. d' AzO^3H fumant ; laisser agir le réactif pendant quelque temps à froid, puis évaporer à peu près à siccité ; ajouter 10 cc. de SO^4H^2 concentré et chauffer jusqu'à dégagement de vapeurs blanches ; reprendre par l'eau ; filtrer après refroidissement ; ajouter 5 gr. d'acide tartrique ; neutraliser par l'ammoniaque et précipiter par la liqueur magnésienne.

Pour calciner le précipité d'arséniate, on l'enlève du filtre aussi complètement que possible après dessiccation ; on dissout les particules restant adhérentes dans quelques gouttes d' AzO^3H ; cette solution est évaporée ; au résidu, on réunit la masse du précipité et l'on calcine avec les précautions habituelles.

Les auteurs donnent, dans leur mémoire, une série de résultats qui démontrent qu'en présence des divers métaux qui l'accompagnent dans ses minerais ou dans les sous-produits métallurgiques, l'arsenic peut être dosé par précipitation directe en présence du tartrate alcalin avec autant d'exactitude que par les anciens procédés.

Dosage volumétrique de l'hydrazine et emploi du sulfate d'hydrazine pour le titrage des solutions d'iode. — M. R. STOLLE (*Journal prakt. Chemie*, 1902, p. 332). — Le dosage volumétrique de l'hydrazine, soit sous forme d'hydrate, soit sous forme de sels, est excessivement simple au

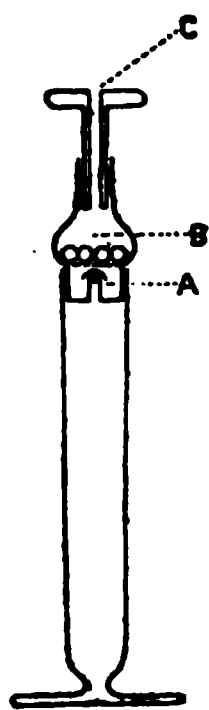
moyen d'une liqueur d'iode, en présence du bicarbonate de soude ou de potasse. La réaction est la suivante :



C'est-à-dire qu'une molécule d'hydrazine ou de sel d'hydrazine consomme 4 atomes d'iode. On opère en présence du bicarbonate et de l'empois d'amidon, et l'on ajoute de l'iode jusqu'à coloration bleue persistante. Le sulfate d'hydrazine se recommande pour le titrage de la liqueur d'iode ; on peut, en effet, l'obtenir facilement très pur, et l'auteur le considère comme la substance de choix pour l'établissement des liqueurs iodométriques.

C. F.

Appareil pour la recherche et la détermination de petites traces d'arsenic. — M. E. DOWZARD (*Chemical News*, juillet 1902, p. 3). — La figure ci-dessous représente cet appareil, qui permet de retrouver 1/10.000.000 d'arsenic et même 1/20.000.000. Avant de s'en servir, on procède à l'essai



suivant : une baguette de zinc pur, de 2 centim. de longueur, sur 5 millim. de diamètre, est placée, pendant une minute, dans de l'eau bouillante contenant 5 p. 100 d'HCl pur ($D = 1,124$) ; cette opération a pour but d'enlever les impuretés de la surface du zinc ; on lave la baguette à l'eau distillée et on la place dans l'appareil avec 2 cc. d'HCl ($D = 1,124$) exempt d'arsenic et contenant six gouttes d'une solution de chlorure cuivreux ; on ajoute ensuite le produit à examiner, qui doit être en solution et dont le volume, ajouté à celui contenu dans l'appareil, ne doit pas excéder 8 cc. Avant d'introduire le liquide, on a préparé un morceau de papier réactif de la manière suivante : un cercle d'environ 12 millimètres de diamètre est tracé avec un crayon de graphite sur un morceau de papier à filtrer ; on mouille la partie centrale de l'espace clos par le cercle avec une solution de chlorure mercurique à 5 p. 100, et l'on sèche le papier. Le cercle a pour but de montrer la position de la tache mercurique. Ce papier ainsi préparé est fixé à la partie supérieure de l'appareil, de façon que l'orifice de dégagement de celui-ci soit au centre du cercle. Le liquide à essayer ayant été introduit comme il a été dit plus haut, l'appareil est placé dans l'eau maintenue à 60 degrés ; le niveau de celle-ci doit être le même que celui du liquide contenu à l'intérieur de l'appareil. Après trente minutes d'attente, le papier est enlevé et examiné à la lumière du jour ; une petite trace d'arsenic est indiquée par la formation d'une tache jaunecitron, et une trace plus forte par une tache fortement brun-orangé.

Il est nécessaire de faire, au préalable, un essai à blanc avec l'appareil, mais cet essai n'est utile que lorsqu'on change d'acide ou de zinc.

En l'absence de matières organiques, l'essai est d'une sensibilité extraordinaire ; si l'échantillon à examiner est liquide, en employant 4 cc. de celui-ci, on peut reconnaître 1 partie d'arsenic dans 16.000.000 parties du liquide ; si l'échantillon est solide, en employant 0 gr. 5 de substance, on retrouve 1 partie dans 2.000.000.

A la partie supérieure de l'appareil est disposé un espace B, contenant des perles de verre humectées d'acétate de plomb ou de chlorure cuivreux ; au-dessous de celui-ci, se trouve un autre espace A, qui sert à éviter que le liquide laveur pénètre à l'intérieur de l'appareil ; cet espace est rempli de coton imbibé d'une solution d'acétate de plomb à 5 p. 100, puis séché.

Avant d'être introduites dans l'appareil, les substances organiques et les liquides contenant des substances organiques doivent être traitées de la manière suivante :

Matières solides. — 0 gr. 5 de l'échantillon est mis en pâte ou en solution concentrée, puis on mélange avec 0 gr. 2 de chaux pure exempte d'arsenic ; le mélange est séché sur une toile d'amiante, puis calciné ; on peut aussi faire cette opération dans une petite capsule de porcelaine. Le résidu est mélangé avec quelques gouttes d'eau, et l'on ajoute HCl goutte à goutte, jusqu'à dissolution de la substance ; la solution est ensuite traitée comme il a été dit plus haut.

Matières liquides. — 2 cc. de celles-ci sont mélangés avec 0 gr. 1 de chaux pure exempte d'arsenic, et le mélange est traité comme dans le cas des matières solides.

Si le mélange à examiner contient des sulfites ou des hyposulfites, la substance est dissoute dans l'eau ou dans HCl dilué ; on ajoute un léger excès d'eau de brome, et le mélange est chauffé jusqu'à ce que le brome ait été complètement chassé ; la solution, après refroidissement, est traitée comme il a été dit plus haut.

Pour l'examen des bières ou des glucoses, on doit faire le traitement à la chaux.

Pour faciliter la comparaison des taches avec les taches types, on doit les encercler d'une bande noire, faite avec un crayon en graphite et dont la largeur est d'environ 2 millimètres ; le bord intérieur de cette bande doit toucher le bord extérieur de la tache.

Pour déterminer quantitativement des petites traces d'arsenic par cette méthode, il faut observer les précautions suivantes :

1^o La quantité d'HCl employée, le volume final du liquide, la grosseur et la longueur de la baguette de zinc doivent toujours être les mêmes. La température doit être de 60 degrés.

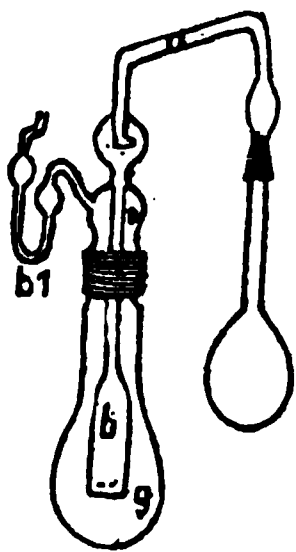
2° La réaction doit toujours se prolonger pendant trente minutes.

3° Lorsqu'on compose des échantillons avec des quantités connues d'arsenic, les essais types doivent toujours contenir le même poids ou le même volume de la même substance que l'échantillon, mais être exempts d'arsenic.

La solution de chlorure cuivreux se prépare de la manière suivante :

On dissout 60 gr. d'oxyde cuivrique dans 110 cc. d'HCl ; on ajoute à cette solution 13 gr. de cuivre en feuille, coupé en petits morceaux ; le mélange est porté à l'ébullition pendant trente-cinq minutes ; la solution est amenée à 1.000 cc. avec de l'eau distillée, et le précipité blanc qui se forme est lavé par décantation ; le chlorure est ensuite redissous dans HCl exempt d'arsenic, et la solution doit contenir environ 15 gr. de chlorure cuivreux pour 100 cc.

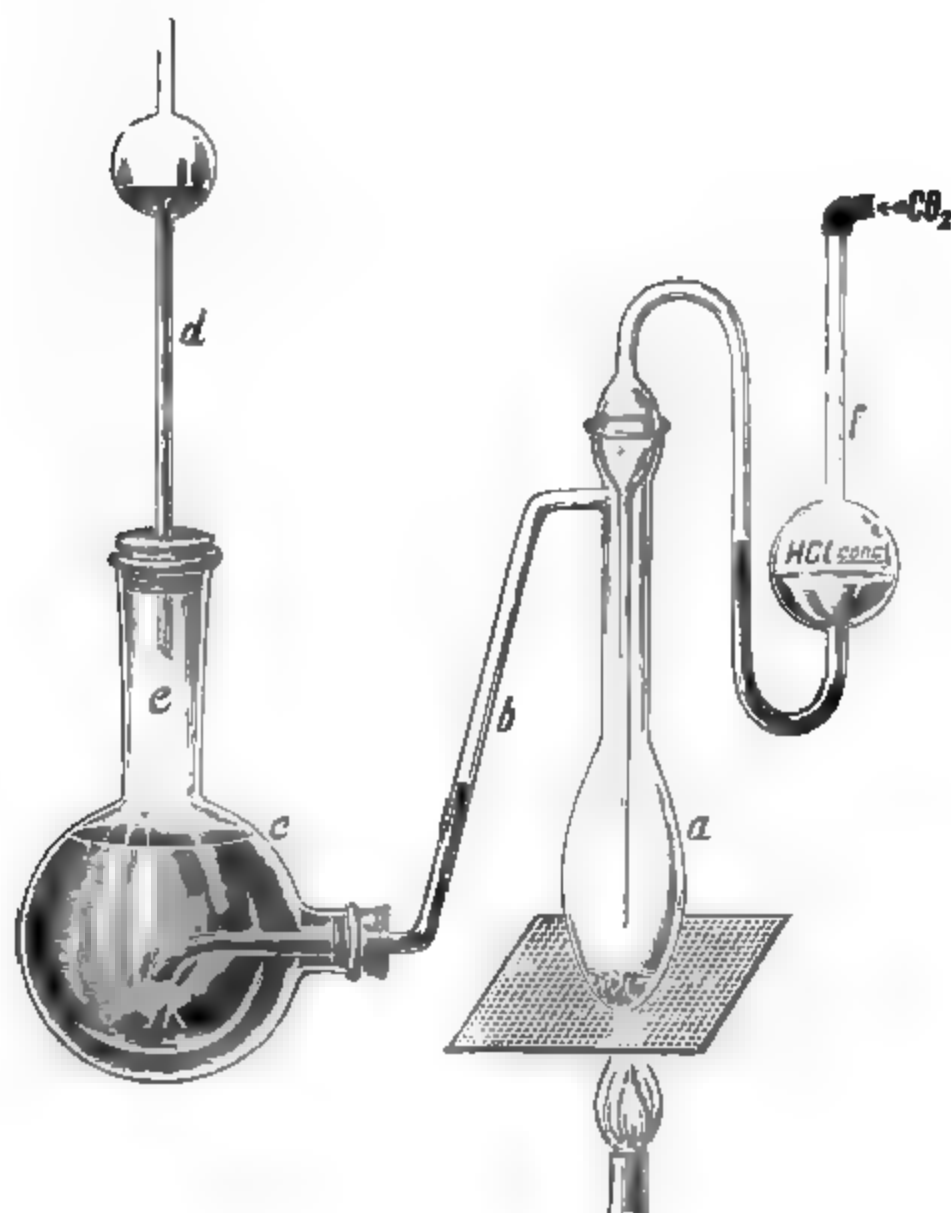
Appareil pour l'absorption du chlore. — M. le Dr PAULMANN (*Chem. Zeit.*, 1902, p. 161). — Les appareils à absorption de chlore habituellement employés présentent, comme principaux inconvénients : 1° de ne pas assurer l'absorption complète du chlore ; 2° à la fin d'une opération, il se produit souvent une absorption de liquide absorbant, par suite d'une diminution de pression. Ces deux inconvénients sont évités dans l'appareil représenté par la figure ci-contre.



Pour éviter toute perte de chlore ou d'iode mis en liberté par celui-ci, on a soudé, sur le col du ballon, un tube recourbé en siphon b_1 , qu'on remplit avec une solution d'iodure de potassium ; pour éviter l'absorption du liquide absorbant dans le ballon d'attaque, le tube à dégagement e a été fortement élargi à sa base en b , et il s'ouvre en g ; la solution absorbante, qui est ici de l'iodure de potassium, ne dépasse pas cette ouverture de plus de 1 à 2 millimètres.

Appareil pour la détermination volumétrique du chlore. — M. R. MARC (*Chem. Zeit.*, 1902, p. 556). — Tout le monde connaît l'appareil de Bunsen servant à doser le chlore. Il a deux inconvénients : d'abord, il exige un soin et une attention continuels pour éviter un retour du liquide ; ensuite, il existe une série de substances, telles que les peroxydes, qui sont attaquées rapidement par HCl froid et concentré, sans que, pour cela, l'attaque soit complète. Dans ce cas, on a une perte de chlore, pendant qu'on installe le tube à dégagement.

L'appareil représenté par la figure ci-dessous évite tous ces inconvénients. La substance est placée dans un petit ballon *a*, muni d'un tube coudé *b* ; ce dernier est relié, au moyen d'un bouchon de caoutchouc, avec un ballon tubulé *c*, dans lequel il pénètre jusqu'au milieu ; l'extrémité du tube *b* est recourbée légèrement vers le bas ; un tube à boule *d* est fixé, au moyen d'un bouchon de caoutchouc, dans le col du ballon *c* ; on peut aussi le remplacer par une pipette ; le ballon est rempli jusqu'au col avec une solution d'iodure de potassium ; on remplit ensuite la pipette jusqu'au tiers de la boule avec le même réactif, et on l'enfonce dans le bouchon du ballon, en ayant soin de la boucher avec le doigt ou avec un petit bouchon.



Le tube *f*, rodé sur le ballon *a*, est rempli d'une quantité suffisante d'HCl.

Le ballon contenant la substance à analyser étant légèrement chauffé, on fait passer un courant de CO_2 sec, qui fait pénétrer HCl dans le ballon *a*, puis on règle le courant de CO_2 , de façon qu'il fasse équilibre au courant de chlore (la partie supérieure

de la pipette restant ouverte). On peut chauffer jusqu'à attaque complète de la substance, et l'on augmente le courant de CO_2 lorsque le dégagement de chlore vient à se ralentir. Après l'attaque complète, on enlève la pipette, et l'on vide le ballon en le retournant.

Cet appareil est très maniable et donne d'excellents résultats, spécialement pour la détermination du chlore dans les substances qui, tout en étant rapidement attaquées par HCl , ne le sont cependant pas entièrement à froid (le bioxyde de manganèse, par exemple), et pour les substances qui s'attaquent facilement par le chlore, mais qui donnent des réactions secondaires empêchant le titrage, comme le peroxyde de cérium.

Nouveaux flacons laveurs et à absorption. — M. le Dr RAIKOW (*Chemiker Zeit.*, 1902, p. 733). — Le Dr Raikow a muni les appareils laveurs ou à absorption d'un tube de conduite spécial, qui permet au gaz qu'on veut purifier ou absorber de traverser l'appareil sans être en contact avec les réactifs de purification ou d'absorption.

La figure 2 montre le col d'un flacon perfectionné comme il vient d'être dit et représenté en coupe horizontale; les lettres qui y sont indiquées correspondent à celles de la figure 1, qui représente l'ensemble de l'appareil. Le tube d'arrivée a' et le bouchon a sont soudés ensemble et ne forment qu'une seule et même pièce. Ce tube a' est assez large pour pouvoir contenir, à lui seul, tout le liquide absorbeur ou de lavage, ce qui fait qu'aucun accident ne peut se produire en cas d'absorption. Le tube a' présente, à sa base, un espace rr , dans lequel se rend le gaz, pour s'échapper ensuite par les trous latéraux l . Le bouchon a

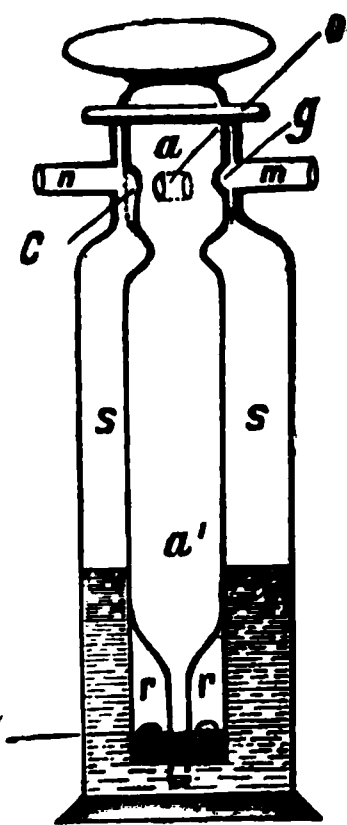


Fig. 1.
Flacon laveur et à
absorption.

est muni d'un conduit horizontal o , qui peut être mis en communication parfaite avec les tubulures m , n . De plus, ce bouchon porte une ouverture g , permettant de mettre a' en communication avec m , et une petite rigole c fait communiquer l'intérieur S du flacon avec le petit tube n .

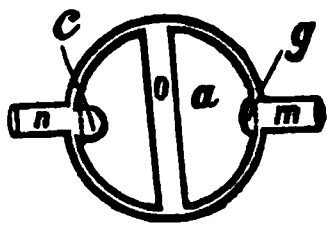
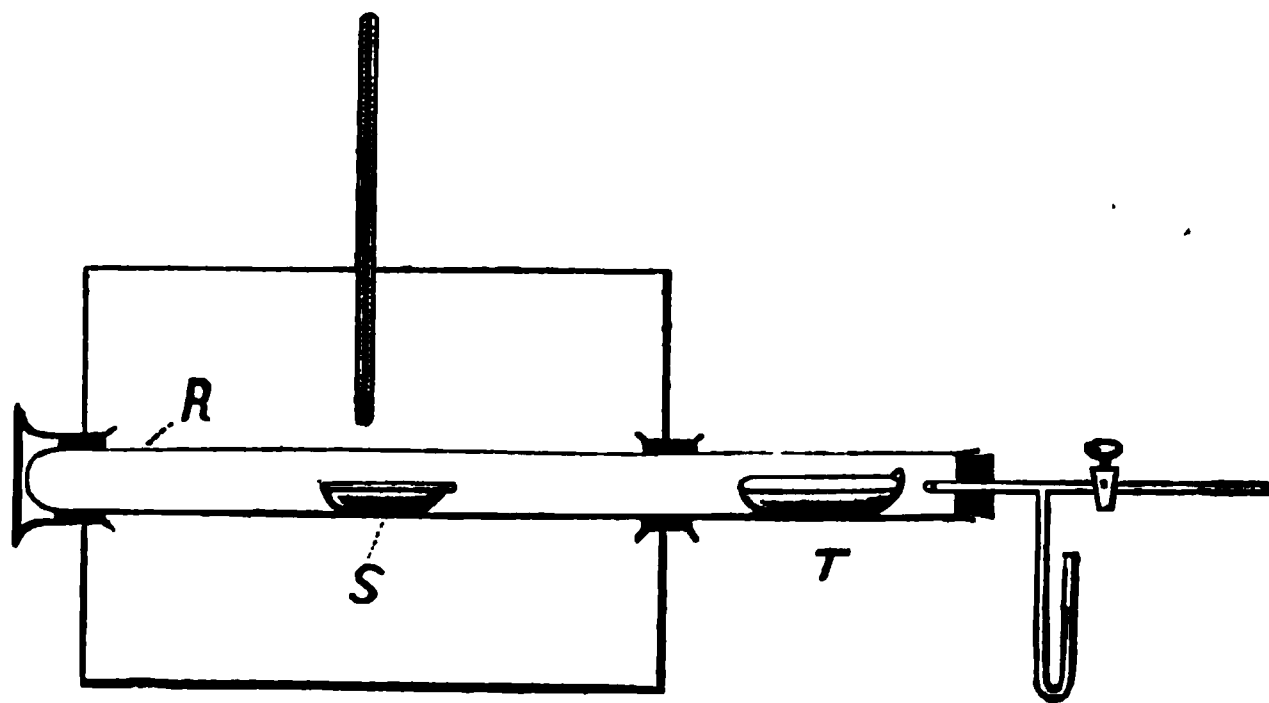


Fig. 2.
Coupe du col du
flacon laveur.

Si l'appareil se trouve dans la position indiquée sur la figure, et si le tube m est relié à la source de gaz, ce dernier s'échappe par S à travers le liquide. Si le bouchon est tourné de 45° , le tube o fait communiquer les tubulures m et n , et le gaz passe au travers du flacon, sans entrer en contact avec le liquide.

Appareil simple pour sécher dans le vide à une température quelconque, mais constante. — M. F. PREGL (*Chemisches Repertorium*, 1902, n° 3, p. 17. Supplément à la *Chemiker Zeitung*, n° 10). — F. Pregl emploie l'appareil représenté par la figure ci-dessous pour sécher rapidement les corps hygroscopiques ou autres. Il se compose d'un tube de verre à parois épaisses R, de 41 centimètres de long et de 20 millimètres de diamètre ; ce tube, fermé à un bout, est placé dans les tubulures d'une étuve et retenu dans celles-ci au moyen



de deux bouchons, de manière que la partie ouverte du tube sorte de l'étuve d'environ 12 à 14 centimètres ; le produit à dessécher est placé dans une nacelle qui est introduite elle-même dans le tube S, tandis qu'une seconde nacelle de 9 centimètres de long sur 17 millimètres de large, contenant une substance desséchante, par exemple des perles de verre ou de la ponce imprégnée de SO^4H^2 , est disposée dans la partie du tube qui se trouve hors de l'étuve ; cette deuxième nacelle est entourée d'une sorte de garniture en laiton, qui en dépasse le bord supérieur pour protéger contre toute cause d'altération et le tube et la substance à dessécher ; le tube est terminé par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de verre muni d'un manomètre et d'un robinet en verre ; on fait le vide dans tout ce dispositif ; on ferme le robinet de verre, et l'on chauffe l'étuve à la température voulue. Le manomètre est indispensable, car il indique que l'appareil est parfaitement étanche.

Avant de repeser la nacelle, on fait rentrer l'air très lentement à l'intérieur du tube, et cet air doit être préalablement séché sur du chlorure de calcium ; la nacelle est ensuite retirée du tube et mise jusqu'à complet refroidissement dans un dessiccateur.

Avec ce dispositif, on peut sécher complètement, en 3 ou 4 heures, de l'amidon soluble dans l'eau, qui est très hygrométrique.

Moyen de caractériser la viande de cheval à l'aide des sérums précipitants. — M. BORGEAUD (*Journal suisse de pharmacie* du 4 juillet 1902). — M. Borgeaud s'est livré à des essais ayant pour but de rechercher si les sérums précipitants peuvent permettre de distinguer la viande de cheval des autres viandes. Il a, d'abord, constaté que les sérums de cheval, de bœuf, de mouton, de porc, de chien, de lapin ne donnent aucun précipité avec des extraits de viande provenant d'un animal de la même espèce. Il en est autrement si l'on prend, par exemple, du sérum d'un lapin préparé par des injections de sang de cheval ; dans ce cas, le sérum lapin-cheval provoque presque instantanément un trouble dans les extraits de sang ou de viande de cheval, et ce trouble se transforme bientôt en précipité. La réaction est surtout nette si l'on fait glisser le sérum le long des parois de l'éprouvette, de façon qu'il ne se mélange pas avec l'extrait ; au contact des deux liquides, il se forme un trouble caractéristique ; la réaction se produit à froid ; elle est plus saisissable à la température de 30 degrés.

Le sérum lapin-cheval ne trouble pas les extraits de viande de bœuf, de porc, de mouton, de lapin, de rat, etc.

M. Borgeaud a constaté que la réaction se produit, non seulement avec les extraits de sang et de viande de cheval, mais avec les extraits de foie, de rate, de poumon et de graisse de cheval ; même avec ces divers extraits, on peut admettre que la précipitation est due au sang qu'ils contiennent ; or, la précipitation a lieu avec des extraits préparés avec la corne du sabot de cheval.

Les divers extraits soumis à l'action du sérum lapin-cheval ont été préparés en traitant 1 gr. de viande ou de tout autre tissu par 100 gr. de solution physiologique de chlorure de sodium à 7 p. 1.000 ; on laisse macérer pendant quelques heures, et l'on filtre au papier ; les solutions doivent être très limpides.

Le sérum lapin-cheval garde ses propriétés précipitantes même après avoir été chauffé à 65-68 degrés. D'autre part, on peut chauffer les extraits de tissus jusqu'à 70 degrés, sans leur enlever la propriété de donner un précipité au contact du sérum.

Cette méthode peut être utilisée pour l'essai des saucisses crues ; mais il faut se mettre à l'abri des causes d'erreurs ; par exemple, la présence de graisses rances suffit quelquefois pour produire un trouble lorsqu'on chauffe les extraits préparés avec les saucisses ; or, comme on doit avoir soin d'opérer simultanément avec des tubes témoins non additionnés de sérum, on voit le trouble se produire dans les tubes témoins ; dans ce cas, on recommence l'opération après avoir chauffé l'extrait de saucisse jusqu'à 50 degrés environ pendant dix minutes ; on obtient alors un extrait qui ne précipite plus si la saucisse ne contenait pas de viande de cheval.

Dosage de l'amidon. — MM. ST. WEISER et A. ZAITSCHEK (*Biedermanns Centralblatt*, 1903, n° 8, p. 572). — Lorsqu'il s'agit de déterminer l'amidon dans des substances riches en pentosanes, comme le foin et les pailles, il convient, d'après les auteurs, de faire également un dosage de ces pentosanes. On opère comme suit : 1° détermination du pouvoir réducteur de la solution sucrée préparée avec la substance analysée ; 2° dosage des pentosanes ; dans le calcul de la quantité de pentosanes, prendre, comme valeur moyenne du pouvoir réducteur de l'arabinose et du xylose, le pouvoir réducteur du dextrose ; les fourrages usuels contiennent, comme pentosanes, un mélange d'anhydrides de l'arabinose et du dextrose ; 3° la quantité de pentosanes, calculée en dextrose, est retranchée de celle qui a été trouvée en 1° pour avoir la quantité de cuivre correspondant au dextrose fourni par l'amidon. E. S.

Sur la composition et les propriétés du lait d'ânesse. — M. ELLENBERGER (*Biedermanns Centralblatt*, 1903, p. 430). — Le lait d'ânesse a une réaction alcaline au papier de tournesol, au lacmoïde et au méthylorange, acide à la phénolphtaléine. L'acidification du lait d'ânesse se produit beaucoup plus tard que celle du lait de vache, ce qui est dû vraisemblablement aux propriétés particulières de la caséine. Au point de vue de la composition chimique, le lait d'ânesse se rapproche beaucoup du lait de femme ; ces deux laits sont plus riches en albumine que le lait de vache ; il y a également des ressemblances entre les laits de femme et d'ânesse au point de vue de la nature chimique et des propriétés des différents corps albuminoïdes, mais la différence persiste avec le lait des ruminants. Lors de la digestion de la caséine d'ânesse, il ne se forme pas de résidu insoluble de pseudo-nucléine, exactement comme avec le lait de femme. Par contre, le lait d'ânesse est plus pauvre en matière grasse ; il n'en contient, en moyenne, que 0,7 à 1,3 p. 100, le plus souvent 1,15 p. 100 ; il y a toutefois d'assez fortes variations, et l'on peut exceptionnellement en rencontrer jusqu'à 4 p. 100 ; l'auteur a pu élever la teneur du lait en matière grasse de 0,2 p. 100 en introduisant de la farine de coton dans l'alimentation. L'heure de la traite et la quantité de lait obtenue paraissent sans influence sur la teneur en beurre, mais on peut avoir un lait plus riche en épuisant complètement les tétines ; un lait plus âgé est aussi plus chargé en matière grasse.

Le beurre du lait d'ânesse diffère de celui du lait de femme au point de vue physique (poids spécifique, point de fusion).

Les teneurs en lactose et en cendres sont à peu près identiques. E. S.

Essai de la poudre d'ipécacuanha. — M. A. PATERSON (*Pharmaceutical journal*, 1903, II, p. 101). — Agiter pendant une

heure, dans un flacon bouché, 12 gr. de poudre d'ipéca avec 10 cc. d'ammoniaque et 120 gr. ou cc. d'un mélange de chloroforme 1 partie, alcool amylique 1 partie et éther 3 parties. On peut remplacer l'ammoniaque par 10 cc. d'une solution de carbonate de soude au 1/3; on ajoute ensuite de 10 à 15 cc. d'eau, suivant que la poudre était plus ou moins fine, pour agglomérer la poudre; on prélève 100 cc. du liquide éthéré; on l'évapore à siccité, si l'on s'est servi d'ammoniaque, et l'on extrait les alcaloïdes en employant 15 cc. d'HCl N/10 et trois fois 5 cc. d'eau; la solution est alors traitée par 2 cc. de potasse normale et lavée à quatre reprises à l'éther (15 cc.; 10 cc.; 10 cc., et 5 cc.); les solutions éthérées sont mélangées et lavées à trois reprises avec 10 cc. 5 cc. et 5 cc. de potasse N/20, et la solution alcaline obtenue est lavée avec 10 cc. d'éther; les solutions éthérées sont évaporées; le résidu est pesé et titré comme émétine (1 cc. d'acide N/10 = 0 gr. 0248 d'émétine); les solutions aqueuses précédentes sont acidulées par HCl, neutralisées par l'ammoniaque et épuisées par quatre traitements avec un mélange d'éther 1 partie et chloroforme 6 parties (20 cc.; 10 cc.; 10 cc. et 5 cc.); évaporer, peser et titrer le résidu comme céphæline (coeff. = 0,0234.).

Le titrage se fait très bien avec l'orangé comme indicateur. L'éther-chloroforme enlève mieux la céphæline que l'éther seul.

- A. D.

BIBLIOGRAPHIE

L'utilisation pratique de l'analyse des terres, par H. LAGATU et L. SICARD. — 1 brochure de 28 pages (Coulet, éditeur, 5, Grand'rue à Montpellier). — Ce travail, qui a fait l'objet d'une communication au Congrès international de Rome, en 1903, est relatif à l'étude des terrains de la région schisteuse de l'Espinouse.

L'étude des terres et les cartes agronomiques, par H. LAGATU. — 1 brochure de 31 pages (Coulet, éditeur, à Montpellier).

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinction honorifique. — Nous apprenons que M. Dufrène, membre du Syndicat des chimistes, vient d'obtenir, aux cours du Conservatoire des arts et métiers, le prix Aimé Girard et une médaille d'argent. Nous lui adressons nos sincères félicitations.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3^e.

CHIMISTE des Universités et de laboratoires industriels demande emploi. Références sérieuses. — S'adresser au bureau des *Annales*, 45, rue Turenne, aux initiales D. L.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse du nickel industriel,

par M. A. HOLLARD.

Nous sommes heureux de donner l'hospitalité de ce Recueil à l'article consacré par M. Hollard à l'analyse du nickel ; nos lecteurs savent que le gouvernement a décidé de créer la nouvelle monnaie de nickel dont l'émission vient de commencer ; on reconnaîtra que le travail de notre distingué collaborateur présente une actualité qui en double l'intérêt.

(Rédaction).

Impuretés. — Les impuretés qu'il y a lieu de rechercher ou de doser dans le nickel sont les suivantes : cuivre, cobalt, fer, alumine, chaux, magnésie, soufre, silice, carbone, arsenic et antimoine.

Dosage du nickel. — 5 gr. de métal sont introduits dans un verre de Bohême de 65 millim. de diamètre et 180 millim. de hauteur. C'est dans ce même verre que se feront successivement l'attaque du métal, l'évaporation de sa solution et son électrolyse. La grande hauteur du verre est destinée à arrêter toute projection pendant l'électrolyse ; grâce à ces précautions, il n'y a pas de pertes de métal.

On verse sur le nickel un mélange de 25 cc. d' AzO^3H et de 25 cc. d'eau ; on couvre immédiatement le verre d'un entonnoir, dont les bords reposent à l'intérieur de ceux du verre, formant ainsi une petite gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau constituent un joint hydraulique parfait ; on chauffe doucement pendant tout le temps de l'attaque, et, à la fin, on élève la température jusqu'à l'ébullition. Lorsque l'attaque est finie, on retire le feu et on laisse encore pendant un quart d'heure l'entonnoir sur le verre, afin que les vapeurs qui se condensent lavent l'intérieur de l'entonnoir en ruisselant ; on ajoute 10 cc. de SO^4H^2 , et l'on évapore à tout petit feu, jusqu'à ce que des fumées blanches sulfuriques se dégagent abondamment ; il reste encore un grand excès de SO^4H^2 ; on laisse refroidir ; on reprend par l'eau, puis on ajoute de l'ammoniaque, de manière qu'il y ait un excès de 2 à 3 cc. de ce réactif ; on fait bouillir pendant un instant, afin de précipiter complètement le fer, après avoir remis sur le verre l'entonnoir qui arrête les projec-

tions ; on ajoute 25 cc. d'ammoniaque à 22°, puis quelques cc d'eau oxygénée *pure*, qui évite le dépôt de carbone avec le nickel ; on étend à 300 cc., puis on électrolyse à chaud (90 degrés environ) avec une intensité de 1 ampère pour nos électrodes (cathodes en toile de platine dépolie au jet de sable) (1).

Au bout de quelques heures, le nickel est déjà déposé ; la rapidité avec laquelle se fait le dépôt tient à la forme de nos électrodes et aussi à ce que la toile métallique laisse circuler librement les gaz et le liquide.

Le précipité de silice et d'hydrates de fer et d'alumine qui se trouve dans le liquide ne gêne pas le dépôt de nickel ; au contraire, le courant débarrasse ce précipité du nickel entraîné bien plus complètement que des filtrations et des lavages répétés ; dès que le nickel est déposé, on filtre le précipité ; on le redissout dans le moins possible de SO^4H^2 ; on neutralise par l'ammoniaque, qu'on ajoute en excès, et l'on jette le tout dans le premier liquide ; on électrolyse comme précédemment, en se servant de la cathode déjà recouverte de la presque totalité du nickel ; un essai au sulfhydrate d'ammoniaque indique la fin de l'électrolyse.

Tout en laissant les électrodes suspendues à leur support, on retire le verre contenant le bain, et on le remplace par un verre rempli d'eau distillée ; le courant, continuant à passer (5 minutes environ), débarrasse la toile de tous les sels qu'elle peut retenir ; on plonge encore la cathode pendant quelques minutes dans un deuxième verre d'eau distillée, puis dans l'alcool absolu ; on sèche et l'on pèse ; on a ainsi la totalité du nickel et du cobalt contenu dans le métal, ainsi que le cuivre. On doit donc retrancher le poids du cobalt et du cuivre, après avoir dosé ceux-ci comme il est dit plus loin. Quant à l'arsenic et à l'antimoine, ils sont restés, avec l'hydrate de fer, à l'état d'arséniate et d'antimoniate de fer insolubles.

Dosage du cuivre. — Le dépôt électrolytique qu'on vient d'obtenir est dissous dans un mélange de 50 cc. d' AzO^3H et 50 cc. d'eau ; on électrolyse avec un courant de 1 ampère, après avoir étendu à 300 cc. ; on pèse le cuivre déposé, après l'avoir lavé et séché comme il est dit plus haut.

Dosage du cobalt. — La solution nitrique, qui vient d'être débarrassée du cuivre, est évaporée à consistance sirupeuse au bain de sable ; on reprend par l'eau ; on alcalinise à l'aide de la potasse, puis on dissout le précipité dans l'acide acétique ; enfin, on ajoute 150 à 200 cc. d'une solution à 50 p. 100 de nitrite de

(1) En vente chez Des Moutis.

potasse ; au bout d'une nuit, la précipitation est complète ; on filtre ; on lave avec une solution d'acétate de potasse, additionnée de nitrite de potasse, puis on dissout le précipité dans un mélange de 1 vol. de SO^4H^2 et 1 vol. d'eau, additionné de 3 à 4 vol. d' HCl ; on évapore, jusqu'à ce qu'apparaissent d'abondantes vapeurs sulfuriques ; le sulfate de cobalt est alors électrolysé dans les mêmes conditions que le nickel (voir plus haut).

Dosage du fer. — Dans les eaux-mères privées de nickel, de cobalt et de cuivre, se trouve encore le précipité de silice, d'alumine et de fer, qui contient l'arsenic et l'antimoine ; on filtre ce précipité ; on le lave ; on le dissout dans SO^4H^2 étendu ; on précipite l'antimoine et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré ; on filtre ; on lave ; puis on chasse par la chaleur l'hydrogène sulfuré du liquide filtré ; le liquide est ensuite additionné de 5 gr. d'acide citrique, de 25 à 30 cc. d'une solution saturée de SO_2 , de 25 cc. d'ammoniaque à 22° , puis de SO^4H^2 étendu, ajouté goutte à goutte jusqu'à neutralité du liquide ; on alcalinise avec quelques cc. d'ammoniaque, et la solution, étendue à 300 cc., est électrolysée à la température de 40 degrés environ, avec un courant de 1 ampère (1). Le fer se dépose intégralement au bout de peu de temps ; comme il entraîne un peu de charbon et aussi un peu de platine provenant de la dissolution de l'anode sous l'influence de SO_2 , on ne peut le peser ; on le dose volumétriquement ; à cet effet, on le dissout dans SO^4H^2 étendu ; on fait bouillir ; on filtre (2) ; on laisse refroidir dans un courant d'acide carbonique et en présence d'un petit morceau de zinc suffisant pour réduire le fer. Lorsque le zinc est totalement dissous et que le liquide est froid, on verse une solution titrée de permanganate de potasse.

Dosage de l'alumine. — Les eaux-mères provenant de l'électrolyse du fer sont évaporées à siccité avec SO^4H^2 en excès ; afin de détruire le reste des matières organiques, on reprend le résidu par un mélange à volumes égaux de SO^4H^2 et AzO^3H , puis on évapore de nouveau à siccité ; le résidu est dissous dans l'eau acidulée par HCl , et la solution filtrée est additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, puis portée à l'ébullition ; l'alumine qui se précipite est lavée ; on la sépare par filtration et on la pèse à l'état de Al_2O_3 .

Dosage de la chaux. — Les eaux-mères qui ont été privées suc-

(1) C'est la méthode décrite ici même par MM. Hollard et Bertiaux (*Annales de chimie analytique*, 1903, p. 324 et 373).

(2) Le filtre retient le platine et le charbon déposés avec le fer, qui agiraient sur le permanganate de potasse.

cessivement du nickel, du cobalt, du fer et de l'alumine, contiennent la totalité de la chaux. Ces eaux sont concentrées (pas assez cependant pour donner lieu à des cristallisations de sels), puis précipitées par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de chaux est lavé, puis introduit avec le filtre dans une fiole conique, où l'on ajoute SO^4H^2 au $\frac{1}{5}$ (en volume); on titre l'acide oxalique par le permanganate de potasse à chaud (35 à 40 degrés), après avoir ajouté dans la fiole conique un peu de sulfate manganeux, qui accélère la réaction du permanganate.

Dosage de la magnésie. — Les eaux-mères, débarrassées de la chaux, sont additionnées d'arséniate de soude, qui précipite la magnésie à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien; on filtre; on lave; on dissout le précipité dans 150 cc. d'HCl, et la solution est distillée en présence de 15 gr. de sulfate ferreux pour le dosage de l'arsenic (1).

De l'arsenic dosé volumétriquement on déduit la magnésie : $\text{MgO} = \text{As} \times 0,538$.

Dosage du soufre et de la silice. — 5 à 10 gr. de métal sont attaqués par l'acide nitrique étendu de son volume d'eau; on évapore au bain-marie, après avoir ajouté environ 25 cc. d'HCl, et l'on chasse AzO^3H par des évaporations répétées avec HCl; le résidu est additionné de 2 à 3 cc. d'HCl, puis d'eau; on filtre, afin d'enlever la silice, et on lave à l'eau chaude.

Le liquide filtré ne contient qu'une partie du soufre, l'autre partie étant retenue par la silice; le filtre qui contient la silice est séché, puis brûlé avec son contenu, après qu'on les a imprégnés d'une solution de nitrate de potasse, qui empêche la production de SO^2 volatil; on fond le tout avec 2 gr. de carbonate de soude; après fusion complète, on laisse refroidir, et l'on traite la masse fondue par l'eau et HCl en excès; on évapore à siccité au bain-marie; on reprend par 2 à 3 cc. d'HCl, puis par l'eau; on filtre la silice et on la lave à l'eau. Les eaux filtrées, qui contiennent le soufre retenu par la silice, sont ajoutées au premier liquide filtré, et le mélange est précipité par le chlorure de baryum à l'ébullition; on laisse reposer pendant une nuit, dans un endroit chaud; on filtre, et l'on pèse le sulfate de baryte formé.

Quant à la silice, on la sèche, on la calcine et on la pèse; on la traite ensuite par l'acide fluorhydrique et quelques gouttes de SO^4H^2 ; on évapore; on calcine et l'on pèse. De la perte de poids on déduit la quantité de silice.

(1) Voir Hollard et Bertiaux (*Annales de chimie analytique*, 1900, p. 241)

Dosage du carbone. — On opère comme pour le dosage du carbone dans les fontes et les aciers.

Dosage de l'arsenic. — On distille l'arsenic en chauffant le nickel avec du sulfate ferrique et HCl (1)

Dosage de l'antimoine. — Le liquide, qui est privé d'arsenic par distillation et qui contient tout l'antimoine, est additionné de chlorure de zinc, puis distillé dans un courant de HCl gazeux (2).

Le chlorure d'antimoine distillé est précipité par l'hydrogène sulfuré, puis dosé électrolytiquement (3).

Les hydrates de carbone de l'orge et leurs transformations au cours de la germination industrielle,

Par M. L. LINDET.

I. *Mode opératoire.* — La plus grosse difficulté qu'on rencontre dans une étude d'ensemble sur les transformations que les hydrates de carbone de l'orge subissent au cours de la germination industrielle (4) vient de ce que l'orge, et surtout le malt, renferment des diastases, l'amylase et la sucrase, qui, au cours des épuisements par l'eau, modifient la nature de ces hydrates de carbone. L'épuisement à l'eau glacée évite ces inconvénients, mais présente des difficultés matérielles. L'alcool est d'un emploi dangereux ; il s'hydrate en présence du malt, qu'on ne peut sécher sans en modifier la composition, et j'ai constaté que la sucrase invertit le saccharose, même en présence de l'alcool à 70°.

J'ai obtenu d'excellents résultats en épuisant l'orge, à la température ordinaire, par l'eau additionnée de sulfate de bioxyde de mercure. Celui-ci précipite les matières azotées et spécialement les diastases, qu'il immobilise. La liqueur filtrée est sursaturée par la baryte, filtrée, puis saturée par l'acide sulfurique. On peut alors, sans crainte, concentrer les liquides, pour pratiquer ensuite, au moyen de l'alcool, les précipitations fractionnées.

Le précipité barytique est susceptible de renfermer la lévo-

(1) Voir Hollard et Bertiaux (*Annales de chimie analytique*, 1900, p. 241).

(2) Voir Hollard (*Annales de chimie analytique*, 1900, p. 330).

(3) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 281.

(4) Je remercie M. Sachs, directeur de la distillerie Springer, à Maisons-Alfort, d'avoir bien voulu mettre à ma disposition des échantillons d'orge en cours de germination.

sine, dont M. Tanret a constaté la présence dans l'orge verte ; la teneur de celle-ci en lévosiue diminue par la germination, jusqu'à ne plus représenter que 0,4 pour 100 de l'orge mûre. Je n'ai pas rencontré de lévosiue dans le précipité barytique du malt *poussé*, et, dans ces conditions, j'ai cru devoir négliger de la rechercher dans les produits intermédiaires de la germination.

II. *Étude des gommes.* — Lorsqu'on traite par des additions successives d'alcool une eau d'orge ou de malt ainsi préparée, on précipite, d'abord, des gommes dont le pouvoir rotatoire est franchement gauche et s'élève jusqu'à $-137^{\circ},5$, puis des gommes dont le pouvoir rotatoire devient de plus en plus droit, pour atteindre le chiffre de $+78^{\circ}$. Les gommes dont le pouvoir rotatoire est intermédiaire, comme celle de M. Lintner ($-26^{\circ},8$), peuvent être, par l'alcool, dédoublées en gomme gauche et en gomme droite.

Je n'ai pas rencontré de dextrine, contrairement à ce qu'a trouvé M. Jalowetz. D'ailleurs, les liquides ne donnent aucune coloration par l'iode, comme ils en donneraient s'il y avait eu saccharification diastasique à l'intérieur du grain.

Ces considérations m'autorisent à admettre que l'orge et le malt ne renferment que deux gommes.

La première semble identique à la β -amylane de M. O' Sullivan ($\alpha_D = -146^{\circ}$). Elle ne possède aucun pouvoir réducteur. Les produits d'hydrolyse m'ont donné un mélange de sucres réducteurs ($\alpha_D = +53^{\circ}$ à $+59^{\circ}$), qui représentent non pas du glucose, comme ce savant l'avait annoncé, mais un mélange de sucres en C^5 , que j'étudie en ce moment.

La gomme droite répond aux caractères de l' α -galactane, que M. Müntz a extraite, sous le nom de *galactine*, des semences de luzerne ($\alpha_D = +84^{\circ},6$). Son pouvoir réducteur est compris entre 30 et 35. L'hydrolyse de cette gomme fournit du galactose et probablement aussi du lévulose.

Elles ne sont ni saccharifiables par la diastase, ni fermentescibles par la levure.

Dans les conditions ci-dessus indiquées, on peut, en présence d'une gomme précipitée par l'alcool, déduire de son pouvoir rotatoire sa composition élémentaire en galactane et amylane.

J'ai appliqué cette méthode à l'étude de l'orge en germination, et j'ai précipité, par des quantités d'alcool identiques, des extraits d'orge, prélevés dans les différentes couches du germe, préparés comme il a été dit précédemment, et amenés au même volume par évaporation dans le vide. J'ai pu constater que les

deux gommages préexistent dans l'orge crue, que la galactane augmente progressivement par la germination, tandis que le poids d'amylane reste sensiblement stationnaire. L'orge crue renferme, par exemple, 0 gr. 46 de galactane pour 100 d'orge sèche ; ce chiffre passe à 0 gr. 91 après 3 jours de germination, à 1 gr. 46 après 6 jours, et à 2 gr. 28 après 9 jours, tandis que l'amylane représente, pour les mêmes périodes, 0 gr. 54, 0 gr. 56, 0 gr. 65, 0 gr. 71. Dans une autre expérience, j'ai constaté 1 gr. 01, 1 gr. 46, 1 gr. 77, 2 gr. 25 de galactane et 0 gr. 50, 0 gr. 50, 0 gr. 60, 0 gr. 53 d'amylane.

III. *Étude des sucres.* — J'ai, dans les liqueurs alcooliques, dosé les sucres non précipités, et, en comparant les résultats obtenus par l'inversion Clerget, qui ne touche pas au maltose, et par l'inversion à 100 degrés, j'ai pu constater que, à aucun moment de sa germination, l'orge ne renferme de maltose. Ce fait est en opposition avec l'opinion de M. O' Sullivan, de M. Jallowetz, de M. Kröber, de M. Ling et s'accorde, au contraire, avec les expériences de M. Düll. L'absence de maltose et de dextrine prouve qu'il n'y a pas de saccharification interne pendant la germination.

L'orge crue renferme de 0,5 à 1 pour 100 de saccharose, et celui-ci augmente au germe dans la proportion de 1 à 3. Le sucre réducteur s'y rencontre en quantité extrêmement faible (0,1 pour 100); son pouvoir rotatoire est tel qu'on peut supposer le sucre formé exclusivement par du glucose. Bientôt la sucrase entre en jeu, fournissant du glucose et du lévulose, dont la somme augmente parallèlement au saccharose ; ce fait a été, d'ailleurs, observé par M. Petit. Mais le pouvoir rotatoire du sucre réducteur diminue progressivement ; il a, dans une expérience, passé de $+46^{\circ}$ à $+28^{\circ},7$; dans une seconde, de $+47^{\circ}$ à $+30^{\circ},6$, et, dans une troisième, à $17^{\circ},7$. Le grain utilise probablement les deux sucres de façon différente, comme je l'ai montré pour les feuilles de betteraves, le glucose présidant à la respiration, le lévulose assurant la poussée cellulosique du germe et des radicules. Le lévulose, qui était largement utilisé au début, l'est plus lentement lorsque la germination se ralentit.

IV. *Étude de l'amidon.* — L'amidon, au cours de la germination, diminue dans la proportion de $\frac{1}{5}$ environ. En rapportant les chiffres à 100 gr. de l'orge supposée sèche qui a été primitivement employée, j'ai constaté 60,2 d'amidon dans l'orge crue, puis 55,7 après 3 jours de germination, 53,9 après 6 jours et 47,4 après 9 jours. La transformation de l'amidon en saccharose a été reconnue bien des fois. A-t-elle lieu par l'intermédiaire instable

du maltose, comme le supposent MM. Brown et Morris? Peut-elle, au contraire, se passer de cet intermédiaire? La production d'amidon aux dépens du saccharose est classique, et ce que nous savons de la réversibilité des actions diastasiques permet de supposer que la transformation est directe. D'ailleurs, si le maltose était utilisé, que deviendrait la dextrine qui se formerait en même temps?

Les grains d'amidon sont progressivement attaqués par la surface; il suffit, pour le démontrer, d'isoler l'amidon à différents moments de la germination et de constater le volume occupé par un même poids d'amidon déposé. Ce volume diminue dans la proportion de 100 à 79, ce qui indique que les grains d'amidon deviennent de plus en plus petits.

Recherche du plomb et du manganèse,

Par M. A. TRILLAT.

La base tétraméthylée du diphenylméthane :



donne, en solution acétique, par suite de la formation de l'hydrol correspondant :



une magnifique coloration bleue, stable à chaud, avec certains bioxydes métalliques (plomb, manganèse et cuivre). L'application de cette réaction, étant donnée sa sensibilité pour les deux premiers métaux, à l'exclusion des autres, peut rendre des services dans certaines circonstances où l'on a à rechercher ces métaux, et je crois utile de la faire connaître (1).

Préparation du réactif. — On chauffe au bain-marie, pendant une heure, un mélange composé de 30 gr. de diméthylaniline pure, 10 gr. de formaldéhyde et 200 cc. d'eau acidulée par 10 gr. d'acide sulfurique. Après refroidissement, on alcalinise avec un grand excès de soude, et l'on chasse l'excès de diméthylaniline en faisant passer, pendant dix minutes, un violent courant de vapeur d'eau dans la solution, jusqu'à parfait enlèvement des dernières traces de l'amine. Le liquide du ballon refroidi laisse déposer une masse cristalline qu'il suffit de faire recristalliser une fois dans l'alcool pour la purifier complètement. Ce procédé donne facilement 15 gr. à 20 gr. de base.

(1) Les leucobases du triphénylméthane, d'après mes essais, conviennent moins bien.

Pour préparer le réactif à employer, on dissout 5 gr. de la base tétraméthylée dans 100 cc. d'eau distillée additionnée de 10 cc. d'acide acétique pur. On le conserve dans un flacon bouché et à l'abri de la lumière. Le liquide ne doit pas être teinté en bleu, ni fournir cette coloration par ébullition. La réaction doit avoir lieu en milieu acide (acide acétique), à l'exclusion d'acides minéraux, même à l'état de traces (1).

Recherche du plomb et application. — Le réactif ainsi préparé décèle le bioxyde de plomb à une dose de $\frac{1}{3.000.000}$; les sels de plomb ne donnent aucune coloration, excepté ceux qui peuvent régénérer le bioxyde. Il est donc nécessaire de mettre le métal sous cette forme; on y arrive facilement en l'oxydant par un hypochlorite alcalin.

On fait la cendre de la substance à analyser, après addition d'acide sulfurique ou d'un sulfate, de manière à obtenir le métal sous forme de sulfate. Le résidu sec, placé dans une petite capsule, est directement traité à chaud par une solution d'hypochlorite de soude (pour 0 gr. 01 de résidu, j'emploie 2 gouttes d'une solution saturée d'hypochlorite de soude); on enlève soigneusement le chlore ou on le chasse soit par lavage, soit par calcination, et l'on ajoute directement le réactif sur le résidu dans la capsule, ou dans un tube à essai s'il s'agit de faire une évaluation colorimétrique avec une eau contenant en suspension une quantité déterminée de PbO^2 .

Comme application, j'ai pu déceler la présence du plomb dans de l'eau de source ayant suivi une canalisation de plomb, alors que les méthodes usuelles donnaient un résultat négatif. Le plomb se retrouve facilement dans une eau de pluie mise en contact pendant 48 heures avec du plomb en grenaille. En faisant passer un courant d'air dans une cloche dont les parois étaient fraîchement badigeonnées de peinture à la céruse, je n'ai pu constater le moindre entraînement, alors que l'air aspiré dans une salle où l'on broie du carbonate de plomb, non décelable par les autres réactifs, fournit très nettement la réaction colorée.

Le foie, l'estomac, le sang et l'urine d'un lapin ayant absorbé 0 gr. 15 d'acétate de plomb ont fourni la coloration caractéristique.

(1) Le chlore à l'état libre donnant une coloration, il est nécessaire de s'assurer qu'il n'en existe pas au moment où l'on fait la réaction. Par suite de sa grande sensibilité, il est prudent de s'entourer toujours d'un contrôle. Je fais, en outre, remarquer que la soude et la potasse du commerce contiennent très souvent des traces de bioxyde de plomb et de manganèse.

Il y a lieu, dans certains cas, de s'assurer de l'absence du manganèse; pour séparer ce métal, il suffit de laver la cendre après la formation des sulfates.

Recherche du manganèse et application. — La recherche du manganèse est très simple; il suffit de faire la cendre de la substance préalablement alcalinisée avec la soude pure; il y a formation de bioxyde, contrairement à ce qui se passe pour le plomb, dont la transformation en peroxyde, dans les mêmes conditions, exige la présence du chlore.

La cendre obtenue est placée dans un tube à essai, additionnée du réactif et d'un peu d'eau acidulée par l'acide acétique. Il se manifeste, à l'ébullition, une coloration bleue intense, disparaissant à froid et reparaissant par un nouveau chauffage. Il est utile de s'assurer de l'absence de cuivre, dont le bioxyde peut donner, quoique beaucoup plus difficilement, une coloration bleue.

La recherche des traces de manganèse est utile en chimie biologique; on a signalé, comme on le sait, la présence de ce métal dans un grand nombre de substances végétales; le dérivé tétraméthylé permet de le reconnaître dans la plupart des cas avec une sensibilité très grande. Comme exemple, je signalerai que j'ai obtenu la coloration bleue avec 0 gr. 01 de cendres des végétaux suivants ou de leurs extraits: pommes de terre, betteraves, racines de dahlia, légumineuses diverses; extrait de chêne, de châtaignier, etc. La cendre de la laccase et celle de l'extrait de russule donnent la réaction avec une grande intensité (1).

En résumé, les faits que je viens de rapporter suffisent pour établir que l'emploi de la base tétraméthylée du diphenylméthane comme réactif, bien que s'appliquant à la recherche de deux ou trois métaux, peut être utile dans certains cas déterminés.

(1) Ces résultats démontrent que le manganèse se trouve à l'état de bioxyde dans la cendre du végétal ou de son extrait, mais on ne peut pas en conclure qu'il existe à cet état dans le produit frais, car l'oxydation du manganèse peut se produire au cours de l'incinération, sous l'influence de l'alcalinité de la cendre. Cependant, dans certains cas (je citerai, par exemple, celui d'un extrait de russules, *Russula delica*), j'ai pu constater l'oxydation de la base tétraméthylée, ce qui semblerait indiquer que le manganèse s'y trouve à l'état de combinaison peroxydée. Cette hypothèse fait l'objet d'une étude actuellement en cours.

Sur un procédé simple et rapide permettant de différencier une chaux grasse d'une chaux hydraulique,

Par M. E. LEDUC.

Il est parfois intéressant de pouvoir classer avec rapidité une chaux donnée dans la catégorie des chaux grasses ou des chaux hydrauliques ; on se base actuellement soit sur la prise, soit sur la composition chimique, méthodes qui exigent toutes deux plus ou moins de temps et qui, par cela même, sont inapplicables dans certains cas, particulièrement lorsqu'il s'agit de l'application d'un tarif de douane.

Nous avons pensé qu'il serait possible de se servir de l'eau sucrée pour cette détermination.

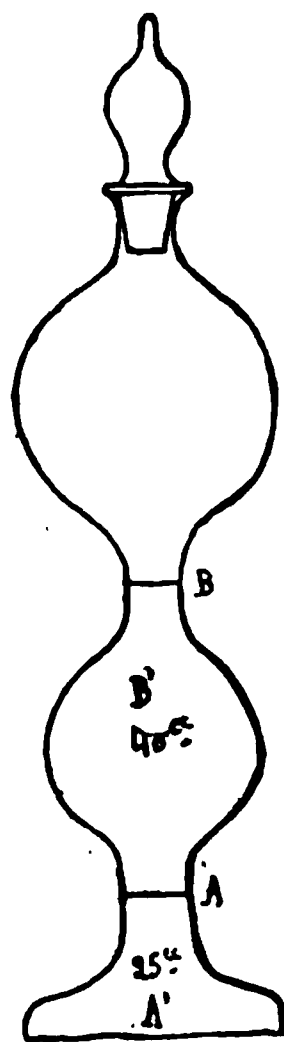
Si, en effet, on fait agir une solution de sucre sur de la chaux, il se forme, ce qui est bien connu, du saccharate de chaux soluble ; il est, par conséquent, évident que plus une chaux contiendra de chaux proprement dite (CaO), plus il faudra, à conditions égales, d'un même acide pour saturer la chaux dissoute.

Dans une note parue en 1901 dans le n° 23 des *Baumaterialienkunde de Stuttgart*, nous avons montré que les produits abandonnent d'autant plus de chaux qu'ils sont moins hydrauliques, ce qui était à prévoir.

En général, les chaux hydrauliques contiennent moins de 40 p. 100 de chaux (CaO) déterminée par le procédé ci-après :

Peser 1 gr. du produit à essayer dans une petite main en nickel ; délayer avec 2 à 3 cc. d'eau sucrée à 10 p. 100 ; verser dans un ballon de 100 cc. ; ajouter de l'eau jusqu'au trait d'affleurement ; agiter fréquemment pendant 15 minutes exactement ; jeter sur un grand filtre à plis ; verser du liquide filtré jusqu'au trait A du petit appareil ci-contre ; d'autre part, avoir une liqueur titrée d'acide sulfurique contenant exactement 3 gr. 57 d'acide sulfurique (SO^3) par litre, ou 4 gr. 373 SO^3H^2 ; verser de cette liqueur jusqu'au trait B ; ajouter quelques gouttes de teinture de tournesol et agiter.

Si la liqueur reste rouge, c'est que la chaux contient moins de 40 p. 100 de chaux (CaO) ; si, au contraire, la liqueur vire au bleu, l'opération indique qu'il reste de la chaux non saturée.



Dans le premier cas, la chaux étudiée sera considérée comme hydraulique, dans le second cas comme chaux grasse.

Les chaux que nous avons étudiées auraient été classées dans la catégorie des chaux hydrauliques, sauf une seule. Mais, au point de vue spécial pour lequel est présentée cette note, point de vue qui consiste à posséder une méthode rapide permettant de taxer dans un bureau de douane une chaux pour ce qu'elle doit être, le produit en question ne présentait aucun intérêt, car personne ne pensera à importer une chaux hydraulique ne contenant que 5 p. 100 de silice, ce qui était le cas du produit en question.

Il doit être bien entendu que cette méthode n'a nullement la prétention d'être une méthode absolument scientifique, d'autant plus que le chiffre de 40 p. 100 est donné à titre d'indication. Ce que nous désirons mettre en relief, c'est la possibilité de classer en quelques instants une chaux, contrairement à l'opinion répandue dans certains milieux (opinion qui porte un préjudice considérable à l'industrie des chaux hydrauliques) qu'il faut 8 ou 15 jours pour déterminer la classe à laquelle appartient une chaux.

Il serait également possible d'employer cette méthode pour classer les ciments dans la catégorie des ciments, lorsque ces produits sont importés sous la désignation de chaux hydraulique et même de chaux grasse, ou sans aucune désignation. Si l'on opère avec cette méthode sur un ciment Portland, on trouve que la proportion de chaux dissoute (provenant de l'hydratation des silicates et aluminates de chaux) n'excède pas 5 p. 100. Il est évident que, pour le ciment, l'ampoule B' ne devrait contenir que 5 cc. Il est également possible de se passer du flacon spécial dans un laboratoire possédant une burette et une pipette, appareils qu'il n'est guère possible de mettre entre les mains des employés ; c'est pourquoi nous avons imaginé le flacon figuré ci-dessus.

L'emploi de cette méthode éviterait les complications journalières qui se présentent dans les transactions internationales des produits hydrauliques.

Recherches sur l'emploi de la litharge dans les essais de plomb par voie sèche,

Par M. A. COPPALLE.

Les laboratoires métallurgiques des mines et fonderies de plomb ont continuellement à effectuer des dosages de plomb dans des

matières pauvres, minerais bruts et sous-produits de la préparation mécanique ou de la fusion.

Les quantités de métal qu'on obtiendrait directement, par fusion de ces matières, étant parfois très faibles, on ajoute d'ordinaire au mélange un poids déterminé de litharge, dont le titre ou teneur en plomb est lui-même établi par des essais antérieurs. Afin de connaître la teneur de la substance essayée, on retranche le titre de la litharge du poids de plomb obtenu et l'on rapporte à 100.

Pour fixer le titre de la litharge, on se base sur les teneurs en plomb trouvées par des essais effectués uniquement avec des fondants alcalins en proportion correspondante à celle employée pour les essais de minerai. Cependant, si les essais par voie sèche donnent toujours une teneur un peu inférieure à celle qu'on trouve par voie humide, cela provient des pertes de plomb qui se produisent dans la fusion en petit, comme dans la fusion en grand, pertes qui se rapportent toutes aux trois causes suivantes : 1° entraînement mécanique, scories insuffisamment fluides ou coulée défectueuse, projections au début de la fusion ; 2° scorification produite à la faveur des différentes gangues (1) ; 3° volatilisation.

Or, ces causes de pertes, mais particulièrement les deux premières, dépendent de la nature des corps en présence, c'est-à-dire des gangues, et des proportions relatives des fondants. Il y a donc lieu de penser que, dans un essai de litharge fait avec des fondants alcalins seuls, les conditions n'étant pas identiques à celles des essais de minerai, les réactions sont différentes et doivent, par suite, fournir des résultats différents.

Voici, réunis sous forme de tableau, les essais qui ont été effectués pour déterminer la nature et l'importance de l'action produite sur la litharge par les diverses gangues qu'on est susceptible de rencontrer dans les minerais.

Tous ces essais ont été faits au creuset d'acier de 250 cc. de capacité, avec 25 gr. de litharge, 10 gr. de tartre, 25 gr. des différentes gangues énumérées et les proportions indiquées de fondants alcalins.

(1) Dans les minerais sulfurés, le plomb restant dans la scorie paraît être combiné principalement à l'état de matte. En effet, en broyant et lavant par décantation les portions les moins fluides de la scorie, j'ai trouvé, comme résidu, une poussière noirâtre, brillante, magnétique, renfermant du fer, du soufre et un peu de plomb.

NATURE de la gangue ajoutée		Proportions des fondants				Poids du culot de plomb obtenu	Teneur admise en Pb p. 100	OBSERVATIONS
		dans la charge		en couverture				
		carbo- nate de soude	borax	carbo- nate de soude	borax			
1 ^o {	Néant	30 gr.	20 gr.	30 gr.	10 gr.	gr. 22,40	89,48	
	id.	30 —	20 —	30 —	10 —	22,37		
	id.	30 —	20 —	30 —	10 —	22,35		
2 ^o {	Quartz	30 —	10 —	50 —	10 —	22,17	89,12	Il y a eu des pertes visibles dans le 1 ^{er} essai.
	id.	30 —	10 —	50 —	10 —	22,30		
	id.	30 —	10 —	50 —	10 —	22,28		
3 ^o {	Pyrite crue	30 —	20 —	30 —	10 —	21,85	87,60	Essai peu chaud ; Très pâteuse ; Bonne marche ; id. id.
	id.	30 —	10 —	50 —	10 —	21,75		
	id.	30 —	20 —	30 —	10 —	21,90		
	id.	30 —	20 —	30 —	10 —	21,90		
	id.	30 —	20 —	30 —	10 —	21,90		
4 ^o {	Blende	30 —	10 —	50 —	10 —	22,00	88,68	Très pâteuse ; Bonne marche ; id.
	id.	30 —	10 —	40 —	10 —	22,15		
	id.	30 —	10 —	40 —	10 —	22,18		
5 ^o {	Sulfate de baryte naturel	30 —	10 —	50 —	10 —	22,00	88,32	Pâteuse ; Bonne coulée ; id.
	id.	30 —	20 —	40 —	10 —	22,02		
	id.	30 —	20 —	30 —	20 —	22,10		
6 ^o {	Calcite (CO ³ Ca)	30 —	10 —	40 —	10 —	22,28	89,12	Scories pâteuses.
	id.	30 —	15 —	40 —	10 —	22,25		
	id.	30 —	20 —	40 —	10 —	22,28		
7 ^o {	Argile	30 —	10 —	50 —	10 —	22,25	88,96	Scories bien flui- des ; bonne mar- che.
	id.	30 —	10 —	50 —	10 —	22,20		
	id.	30 —	10 —	50 —	10 —	22,28		

L'influence des gangues sur la marche des essais et sur la teneur en plomb qui en résulte est ainsi très nette.

Le quartz, l'argile, la calcite exercent une action à peu près identique et donnent des teneurs un peu inférieures.

La blende et le sulfate de baryte, qui, à l'essai, doivent donner du sulfure, exercent une action de même ordre et déterminent des pertes notables.

Enfin, la pyrite fausse complètement l'essai.

Dans un minerai, les différentes gangues doivent agir d'après leurs proportions relatives dans le mélange, et, d'après ce qui précède, elles abaissent toujours la teneur que donne l'essai avec les fondants alcalins seuls.

Avec un mélange artificiel, formé de 5 gr. de blende, 5 gr. de

pyrite, 5 gr. de quartz, 5 gr. de calcite, 5 gr. de sulfate de baryte, deux essais successifs ont donné, en bonne marche, 22 gr. 30 et 22 gr. 25 de plomb, soit une teneur moyenne de 89,12 de plomb p. 100.

On doit donc conclure qu'en retranchant du poids de plomb trouvé, comme nous l'avons vu, dans une matière pauvre, le titre de la litharge établi avec des fondants alcalins seuls, on abaisse toujours la teneur réelle.

Pour obtenir la valeur véritable que doit donner l'essai, il faudrait donc ajouter aux fondants alcalins, pour le titrage de la litharge, des gangues de même nature et en quantité égale à celle existant dans la matière à doser, et cela, principalement dans le cas des minerais sulfurés.

Recherche et dosage de l'arsenic,

Par M. G. BERTRAND.

(*Suite et fin*) (1).

Destruction des matières organiques. — Il est impossible d'obtenir des résultats aussi remarquables lorsque la solution examinée renferme des matières organiques, en même temps que l'arsenic.

Marsh avait déjà reconnu l'inconvénient que présentent souvent ces matières organiques de former, dans son appareil, une mousse persistante, laquelle sort ensuite par le robinet, gêne ou empêche la combustion du gaz et la production des taches. Aussi, avait-il recommandé, dans ces cas, d'ajouter un peu d'huile ou d'alcool à la surface du liquide.

Orfila a proposé une mesure plus radicale, consistant à détruire les matières organiques par un réactif énergique. Il ne reste plus alors, avec le métalloïde à l'état d'acide arsénique, que des sels solubles, dont la présence ne présente aucun inconvénient.

Cette méthode permet d'opérer directement sur les organes, au lieu de leurs extraits aqueux, et offre l'avantage de libérer l'arsenic de ses combinaisons insolubles avec les tissus, combinaisons grâce auxquelles il échapperait certainement.

Orfila détruisait les matières organiques et les tissus en les chauffant avec l'acide nitrique. Arrivée à un certain point de l'évaporation, la masse se décomposait brusquement, et l'on obtenait une sorte de charbon, qu'on épuisait par l'eau bouillante.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1903, p. 361.

La solution filtrée était alors introduite dans l'appareil de Marsh.

C'est avec cette méthode que Couerbe, puis Orfila, avaient cru, tout d'abord, reconnaître l'existence normale de l'arsenic dans les tissus (1).

La méthode de destruction des matières organiques a subi de nombreuses modifications. Danger et Flandin ont remplacé l'acide nitrique par l'acide sulfurique (2). Filhol s'est servi d'un mélange des deux acides (3). On a proposé aussi l'incinération des tissus avec du nitrate de potassium et utilisé l'action du chlore en présence de l'acide chlorhydrique, etc. M. A. Gautier, qui a étudié comparativement ces modifications, combine d'une certaine manière l'emploi de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique. Il s'arrange pour agir, pendant toute la durée de l'attaque, en milieu très oxydant; les chlorures sont alors chassés sans entraîner l'arsenic, et celui-ci se retrouve, à la fin de l'opération, sous la forme d'acide arsénique.

D'après ses dernières publications, « on verse, sur 100 gr. de
« tissu frais, suivant le cas, de 30 à 60 gr. d'acide nitrique pur
« $(\text{AzO}^3)^2$, $3 \text{H}^2\text{O}$; on additionne de 1 gr. d'acide sulfurique, et
« l'on chauffe le tout dans une capsule de porcelaine, jusqu'à
« liquéfaction complète, puis épaissement ; on retire du feu,
« et l'on ajoute alors seulement 8 à 10 gr. d'acide sulfurique pur ;
« on chauffe de nouveau assez fortement ; on retire du feu ; on
« verse sur la matière en train de se détruire de l'acide nitrique,
« par faibles quantités à la fois, jusqu'à ce que, chauffant jus-
« qu'au point où l'acide sulfurique émet d'épaisses vapeurs, il
« ne reste plus dans la capsule qu'un liquide brun, à peu près
« incarbonisable à la température où l'acide sulfurique com-
« mence à bouillir. Dans certains cas (résidus urinaires, extraits
« de vin, et surtout glande thyroïde), la destruction est difficile,
« et les additions successives d'acide nitrique doivent être
« plusieurs fois répétées. Arrivé au point où l'acide nitrique
« n'oxyde presque plus, on chasse celui-ci une dernière fois à
« chaud ; on laisse refroidir ; on ajoute encore un peu d'acide
« sulfurique, et, en agitant, on verse la petite quantité de
« liqueur brune résiduelle dans 600 à 700 cc. d'eau distillée ; on
« lave la capsule après refroidissement, et l'on réunit le tout ;
« il tombe, au fond du récipient, une matière humique, très

(1) ORFILA. *Recherches sur l'empoisonnement par l'acide arsénieux* (recueillies par BEAUFORT. Paris, 1842, Rouvier, édit., p. 95-99).

(2) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XII. 1841, p. 1089.

(3) *Journ. Pharm. Chim.*, 3^e série, t. XIV, 1848, p. 404.

« divisée, que recouvre une liqueur plus ou moins foncée » (1).

C'est dans cette liqueur, une fois filtrée, qu'on recherche l'arsenic.

L'emploi, ainsi combiné, de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique réalise une excellente destruction des matières organiques, mais il consomme une quantité assez considérable d'un réactif qui, je l'ai déjà expliqué, peut exercer une influence prépondérante sur le résultat de l'expérience.

Je suppose qu'on ait pris de l'acide nitrique aussi pur qu'on puisse l'obtenir par les procédés antérieurement connus, c'est-à-dire de l'acide contenant environ $\frac{1}{3.000.000}$ d'arsenic ; chaque

portion de 30 gr. contient $\frac{1}{400}$ de milligramme d'arsenic, soit la

moitié de la plus petite dose reconnaissable par la méthode de la Commission de l'Académie, le double de celle qu'on peut déceler en suivant les indications de M. A. Gautier, la dose qui me suffirait à produire aisément une vingtaine d'anneaux.

Pendant l'attaque de la matière organique, une partie de cet arsenic se volatilise avec les vapeurs d'acide nitrique en excès, tandis qu'une autre partie, retenue surtout par l'acide sulfurique, reste dans le résidu.

Il est difficile d'évaluer exactement l'importance de cette seconde partie, car elle dépend à la fois de la proportion d'acide nitrique qui disparaît par réduction, de la nature des matières organiques, de la teneur en chlorures que celles-ci renferment, de la quantité d'acide sulfurique, etc., mais elle est certainement assez considérable.

On en a une idée lorsqu'on purifie l'acide nitrique d'après ma méthode, c'est-à-dire en le distillant à plusieurs reprises avec 10 p. 100 d'acide sulfurique pur ; l'acide sulfurique retient chaque fois près des $\frac{5}{6}$ de l'arsenic présent.

Cette proportion n'est sans doute pas toujours atteinte dans les attaques de matières organiques, mais elle doit l'être quelquefois. En tout cas, si l'on multiplie les doses d'acide nitrique, comme cela devient nécessaire avec les organes difficiles à détruire, on peut arriver facilement à introduire assez d'arsenic pour que ce métalloïde devienne décelable par la méthode de Marsh, même sans les modifications que j'ai proposées.

La nécessité s'impose donc, pour avoir des résultats précis.

(1) *Comptes rendus*, 1899, t. CXXIX, p. 936-937.

d'employer un acide nitrique excessivement pur, tel que la quantité d'arsenic qu'il apporte soit notablement inférieure à la limite de sensibilité de la méthode de Marsh.

Je suis parvenu, non seulement à abaisser la teneur arsenicale de l'acide nitrique jusqu'au point où elle devient, pour ainsi dire, négligeable, mais encore à augmenter les garanties en diminuant la quantité de cet acide qui était nécessaire pour la destruction des matières organiques. Je me suis basé, pour cela, sur l'action puissante de l'acide sulfurique, réactif qu'il est facile d'obtenir exempt d'arsenic.

Ce procédé de destruction ressemble beaucoup à celui de M. Armand Gautier, auquel il emprunte ses principes. Il en diffère principalement par l'addition, dès le début de l'attaque, d'une plus grande proportion d'acide sulfurique. La désagrégation des tissus, qui est surtout de nature hydrolytique, se produit alors plus aisément, et l'on économise beaucoup d'acide nitrique. En outre, comme les dérivés nitrés qui prennent naissance sont peu stables dans l'acide sulfurique concentré et chaud, ils se décomposent au fur et à mesure de l'évaporation, et l'espèce de déflagration qui avait lieu quelquefois ne se produit plus.

Pour conduire l'attaque, on prépare, d'abord, un mélange de 9 parties d'acide nitrique avec 1 partie d'acide sulfurique pur. Ce mélange, ajouté, au cours de l'opération, sur la masse en partie desséchée et carbonisée, la désagrège beaucoup mieux que l'acide nitrique seul, et, n'étant pas aussi volatil, il permet de laver plus facilement les parois chaudes de la capsule. A la fin de l'opération, la quantité totale des acides mis en jeu est comprise entre une fois et demie et trois fois le poids de la matière organique, supposée sèche.

Voici comment on procède : le tissu (glande thyroïde, foie, muscle, etc.) est d'abord divisé en petits fragments à l'aide de ciseaux. S'il s'agit de corne ou d'une substance analogue, on la pulvérise finement dans un mortier, après dessiccation à l'étuve.

L'échantillon ainsi préparé est pesé ; on évalue, soit par un calcul approximatif, soit par un essai sur une portion aliquote, la proportion de matière sèche qu'il renferme, et on le met dans une capsule de porcelaine spacieuse avec une quantité du mélange acide correspondant à une ou deux fois le poids de la matière sèche ; on ajoute encore un peu d'acide sulfurique pur,

environ 20 à 25 p. 100 du poids sec (1), et l'on chauffe doucement; on peut commencer le chauffage au bain-marie, mais il faut le continuer sur un fourneau à gaz, recouvert d'une toile métallique et d'un large disque en métal, perforé au centre; on peut alors pousser le feu, à la fin de l'opération, sans courir le risque de surchauffer les bords de la capsule.

Il faut agiter continuellement le mélange en réaction, de manière qu'il reste toujours très homogène; la dissolution se fait rapidement; on obtient une masse visqueuse, de couleur jaune clair d'abord, puis jaune foncé, plus fluide, se caramélisant enfin; on augmente un peu le feu lorsque le mélange brunit, et l'on chauffe, toujours en agitant, jusqu'à ce que la masse soit tout à fait noire et homogène; la plus haute température qu'on doive atteindre est celle à laquelle commencent à se dégager des vapeurs blanches, formées principalement d'acides gras.

En général, on n'obtient pas le résultat indiqué du premier coup; il faut ajouter une nouvelle quantité du mélange acide et évaporer de nouveau. Lorsqu'on a un peu d'habitude, on voit très bien, au cours de l'opération, qu'on n'arrivera pas au but sans une nouvelle addition de réactifs; on verse alors le mélange acide avec une pipette, peu à peu, tout en agitant et en poursuivant l'opération. Lorsque l'attaque est terminée, la masse restant dans la capsule ressemble à du cirage (2); si l'on en met un peu dans l'eau froide, elle se divise facilement en fines particules, et le liquide se colore à peine en jaune.

On éteint le feu; on projette goutte à goutte de l'eau froide sur le résidu noir, puis, à la fin, une plus forte quantité d'eau, 250 cc., par exemple; on délaye bien la masse, et, après refroidissement complet, on sépare les produits humiques insolubles par filtration; le liquide, réuni aux eaux de lavage, est alors additionné de quelques centimètres cubes de solution d'acide sulfureux (pour réduire l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux) et concentré jusqu'à environ quatre ou cinq fois le poids de la matière organique sèche.

A ce moment, le liquide présente à peu près la couleur du vin de Malaga; on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, très lentement, pendant plusieurs heures; le matras dans lequel se trouve le liquide est alors bouché et abandonné jusqu'au len-

(1) Certains tissus riches en composés calcaires exigent un supplément d'acide sulfurique destiné à la transformation du calcium en sulfate. Voir à ce sujet le mémoire publié dans les *Annales de l'Institut Pasteur*, 1903, p. 1 à 10.

(2) Toutefois, avec certaines matières, comme les éponges, les écailles de poisson, etc., riches en sels calcaires, la masse est sèche et friable.

demain, pour que le précipité se rassemble bien et devienne aisément séparable par filtration.

On recueille ce précipité sur un petit filtre Berzélius, et on le lave avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, légèrement acidulée; il renferme l'arsenic à l'état de sulfure, avec un peu de soufre et des matières organiques; on l'arrose, goutte à goutte, avec de l'ammoniaque étendue et tiède, en se servant d'une pipette; il se dissout presque intégralement et donne une solution foncée, qu'on reçoit dans une petite capsule de porcelaine; on évapore à siccité, puis on attaque le résidu par un peu du mélange acide (1 ou 2 cc.) et 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique, comme s'il s'agissait de la matière organique primitive; en reprenant par l'eau, il se sépare encore des flocons de produits humiques; on filtre; on lave, et l'on évapore de nouveau, d'abord au bain-marie, puis sur une petite flamme, jusqu'à ce qu'il commence à se produire des vapeurs blanches; on enlève aussitôt la capsule du feu, et l'on y verse 1 cc. d'acide nitrique fumant; on recommence deux ou trois fois, s'il le faut, l'attaque à l'acide fumant, et l'on obtient, comme résidu final, une solution sulfurique incolore ou presque incolore, qu'on n'a plus qu'à étendre d'un peu d'eau et à verser dans l'appareil de Marsh (1).

Il est essentiel de pousser aussi loin la destruction des matières organiques, surtout lorsqu'on cherche l'arsenic dans les tissus riches en kératine, comme la corne ou les poils. Dans ce cas, en effet, l'arsenic est suivi, d'une manière tenace, par certaines combinaisons sulfurées très résistantes, qui, introduites dans l'appareil de Marsh, donnent naissance à de l'hydrogène sulfuré. L'anneau est alors souillé par du soufre; peut-être même, une partie de l'arsenic se précipite-t-elle à l'état de sulfure dans le flacon à hydrogène.

La masse de matières humiques qui résulte de l'attaque retient, sans doute par affinité capillaire, une petite proportion d'arsenic. On peut s'en rendre compte en la traitant à nouveau avec les mêmes poids d'acides. On obtient encore des traces du métal-loïde.

Ces traces sont dues, pour la grande part du moins, à la matière organique, et non, comme il est utile de le vérifier, seulement à l'impureté des réactifs.

(1) Si l'on soupçonnait la formation d'un peu de sulfate acide de nitrosyle dans la solution sulfurique, on ajouterait un cristal de sulfate d'ammonium pur, avant de terminer la dernière évaporation. On sait, d'après Pelouze (*Ann. de chim. et de phys.*, 3^e série, t. II, 1841, p. 47), que le sulfate d'ammonium, chauffé avec l'acide sulfurique concentré, réduit facilement tous les composés oxygénés de l'azote.

Lorsqu'on fait une seconde et une troisième attaque, en prenant toujours les quantités primitives d'acides, le poids de matières humiques diminue très peu chaque fois, autrement dit la cause de rétention de l'arsenic reste à peu près la même d'une attaque à l'autre.

Si donc il n'y a pas trace du métalloïde dans l'organe soumis à l'analyse, on peut multiplier le nombre des attaques ; on ne trouve pas d'arsenic, ou bien, avec des réactifs insuffisamment purifiés, on en trouve une quantité constante. Cette quantité constante mesure le degré de souillure des réactifs ou, plus exactement, l'erreur qu'ils peuvent apporter dans l'expérience.

Si, au contraire, l'organe analysé est arsenical, on obtient des anneaux de plus en plus faibles, jusqu'au moment où, tout le métalloïde de la matière organique étant passé en dissolution, les nouvelles attaques ne donnent plus d'anneau, ou bien, dans l'hypothèse de réactifs impurs, des anneaux de grandeur constante. Pour avoir une évaluation exacte de l'arsenic contenu dans la substance organique, il faut alors retrancher de chaque anneau la grandeur constante.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Procédé conventionnel d'analyse des mélasses (1).

— MM. DURIN et SAILLARD (*Bull. de l'Assoc. des chimistes de sucrerie* du 11 mai 1903, p. 1138). — Peser 40 gr. 73 de mélasse rendue bien homogène (deux fois et demie le poids normal 16 gr. 29) ; les faire dissoudre dans l'eau et compléter le volume à 250 cc.

Prendre 200 cc. de cette solution dans un ballon gradué de 200 à 220 cc. et y ajouter 20 cc. d'une solution d'acétate basique de plomb ($D = 1.300$).

Agiter soigneusement la solution de mélasse avant l'addition du sous-acétate de plomb et après cette addition, pour obtenir une parfaite homogénéité dans toutes les parties des solutions.

Filtrer la solution déféquée dans un grand filtre, pour obtenir rapidement le filtratum.

Observer au saccharimètre cette solution filtrée, soit dans un tube de 0 m. 22, pour ne pas avoir à tenir compte du volume de sous-acétate de plomb ajouté, soit dans un tube de 0 m. 20, en augmentant d'un dixième le chiffre de la déviation.

(1) Ce procédé est adopté par les distillateurs de mélasses.

Noter le degré trouvé par cette observation directe.

Inversion. — Prendre 100 cc. de la solution limpide déféquée ; y ajouter 10 cc. d'HCl et plonger le ballon dans un bain-marie froid ; chauffer le bain-marie, de manière que la température de 69 à 70 degrés soit atteinte *dans le ballon* en 11 à 12 minutes.

Retirer le ballon du bain-marie et le laisser refroidir naturellement, jusqu'à ce que la température se soit abaissée à 35 ou 40 degrés ; on peut alors le refroidir, *autant que possible à la température du laboratoire*, en le plongeant dans l'eau.

Filtrer ; décolorer la solution avec une petite quantité de noir animal déphosphaté et observer, au saccharimètre, en tenant compte de la correction afférente au dixième d'HCl ajouté et en notant la température de la solution au moment de l'observation.

Calculer le titre de la mélasse d'après la formule $\frac{200 S}{288 - T}$.

S représente la somme des deux déviations directe et inverse ; T est la température de la solution invertie, au moment de l'observation. On obtient ainsi le quantum de sucre cristallisable *par inversion Clerget*. Au lieu de se servir de la formule ci-dessus, on peut utiliser les tables dressées à cet effet.

La différence entre le chiffre obtenu par l'observation directe et celui résultant de l'inversion indique la présence des matières polarisantes autres que le sucre, existant dans la mélasse.

Nota. — 1^o Les marchés étant conclus sur analyse *Méthode Clerget*, les auteurs ont admis, sans discussion, le procédé et les chiffres Clerget ;

2^o Il importe de faire les observations *aussi rapidement que possible après la filtration*, car, surtout pendant l'été, les solutions subissent une évaporation sensible dans les verres.

Glucoses. — Les glucoses sont dosés sur les solutions de mélasse déféquées, débarrassées des sels de plomb qu'elles contiennent, par une addition d'un volume déterminé d'une solution de sulfate ou de carbonate de soude. Un premier essai approximatif indique la quantité de liqueur cuivrique à employer : 1, 2... 5 cc., pour la réduction desquels le volume de la solution de mélasse doit être *au minimum* de 10 cc.

Lorsque la solution de mélasse est notablement colorée, il peut arriver que le moment de la disparition de la coloration bleue soit difficile à apprécier exactement. Il est donc utile, pour ne pas indiquer une proportion insuffisante ou exagérée de glucose, de pouvoir se rendre compte du moment où tout le cuivre a été réduit.

En arrêtant l'ébullition et en faisant glisser, sur le bord du tube ou de la capsule, quelques gouttes de la solution de mélasse, celle-ci détermine, au contact de la prise d'essai, une traînée jaune rougeâtre, s'il reste encore du cuivre à réduire. On peut encore prendre, à l'aide d'une baguette de verre, une goutte de

la solution *limpide* en essai et la mettre en contact avec une solution de cyanoferrure de potassium, acidifiée par l'acide azotique, pour voir s'il se produit un précipité ou une teinte brune de cyanure de cuivre. Mais cet essai n'est précis que si le dépôt d'oxydure de cuivre a été complet avant la prise de la goutte, car, si cette goutte contient quelque trace d'oxydure en suspension, l'essai sera trompeur.

Cendres. — Les cendres sont dosées sur 10, 12, 15 cc. de la solution primitive de mélasse, bien entendu avant addition de sous-acétate de plomb, en ajoutant dans la capsule quelques gouttes de SO^4H^2 . Avant de prélever la prise d'essai, on agite la solution de mélasse, afin de remettre en suspension le dépôt calcique qui se forme souvent par la simple dilution de la mélasse; on dessèche à l'étuve, et l'on calcine au moufle. Après calcination, la cendre ne doit plus renfermer la moindre parcelle de charbon. On la pèse, et l'on déduit *1/10 de son poids, déduction conventionnelle*, pour tenir compte de l'augmentation de poids due à la transformation des carbonates et des chlorures en sulfates.

Nota. — En réalité, la déduction devrait être de 2/10, mais, pour ne pas modifier les coefficients salins convenus, les habitudes actuelles, bien qu'inexactes, sont maintenues.

Ces procédés nous paraissent convenir pour l'analyse des mélasses de qualité moyenne. Si elles étaient profondément altérées, des méthodes spéciales pourraient être nécessaires; il faudrait probablement recourir à la fermentation. Mais si les mélasses doivent être soumises à une expertise, les experts seront juges des procédés à employer; comme ces procédés peuvent varier suivant la nature ou l'intensité des altérations, nous ne pouvons les indiquer à l'avance.

Analyse par fermentation. — Pour reconnaître si les mélasses fermentent normalement, voici comment il convient d'opérer :

250 gr. de mélasse, exactement pesés, sont étendus d'eau jusqu'au volume de 500 cc. environ; on les neutralise exactement, et l'on y ajoute une quantité de SO^4H^2 telle que *l'acidité libre soit de 2 gr. 50 par litre de moût mis en fermentation*; on porte ces 500 cc. à l'ébullition, et, après une ébullition effective d'environ un quart d'heure, on complète le volume à un litre avec de l'eau, et on laisse refroidir à la température de 30 à 32 degrés environ. Ce litre est transvasé dans un flacon d'une contenance d'environ deux litres, afin d'éviter le débordement possible des mousses, et l'on y ajoute 5 gr. de levure pressée bien fraîche; le flacon est ensuite fermé par un bouchon muni d'un tube en S contenant un index de mercure; on maintient le flacon à une température d'environ 30 degrés, en le plaçant, soit dans une étuve, soit dans un bain d'eau maintenu à 30 degrés pendant toute la durée de la fermentation; celle-ci terminée, on dose l'acidité sur un volume

déterminé. L'augmentation d'acidité pendant la fermentation est normalement de 0 gr. 3 à 0 gr. 4 par litre.

On distille le moût fermenté en recueillant 500 cc. de liquide distillé ; on en détermine la richesse alcoolique avec un alcoomètre Gay-Lussac, *à la température de 15 degrés*.

Le rendement en alcool est ordinairement de 0.608 à 0.610 du poids du sucre (Clerget), c'est-à-dire que 100 de sucre (méthode Clerget) donnent 60,8 à 61 cc. d'alcool.

Il est bon de peser, *avant la fermentation*, le flacon contenant la solution de mélasse, muni de son bouchon, en un mot, tel qu'il sera mis à l'étuve. On peut ainsi, en le repesant de temps en temps, suivre les progrès de la fermentation, et l'on ne considère celle-ci comme terminée que lorsqu'il n'y a plus de perte de poids et conséquemment plus de dégagement d'acide carbonique. On ne distille que quelques heures après la terminaison de la fermentation.

La réaction d'Uhlenhuth pour différencier le sang de l'homme d'avec celui des animaux. — M. L. BARTHE (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de juillet 1903). — Uhlenhuth a annoncé que le sérum d'un lapin auquel on a injecté du sérum de mouton donne un fort précipité avec le sang de mouton, un précipité plus faible et se produisant plus tard avec le sang de chèvre, et un précipité plus lent encore avec le sang de bœuf.

M. Barthe a constaté l'exactitude de ces assertions.

Uhlenhuth prétend que l'opalescence du sérum réactif dépend de la période de digestion et que, pour l'obtenir limpide, on doit saigner l'animal après la digestion. M. Barthe a toujours obtenu un sérum limpide, et il prétend que la transparence du sérum dépend uniquement de la façon dont il a été préparé.

Une autre question a préoccupé M. Barthe : il a voulu savoir comment se comporterait le sérum d'un lapin auquel on aurait injecté du sérum de deux animaux, lorsqu'on mettrait le sérum de ce lapin en contact avec le sang de ces deux animaux. Il a donc injecté un lapin alternativement avec du sérum humain et avec du sérum de bœuf ; le sérum de ce lapin a donné une réaction très nette avec le sang de bœuf ; avec le sang humain, M. Barthe n'a obtenu un trouble qu'au bout de trois quarts d'heure.

Quelles que soient les restrictions apportées à la valeur de la réaction d'Uhlenhuth, il n'en est pas moins vrai que cette réaction est très précieuse et digne d'être prise en sérieuse considération. M. Barthe a pu faire acquitter deux individus qui étaient inculpés d'homicide et qui déclaraient que les taches de sang de leur vêtement étaient, pour l'un d'eux, des taches de sang de porc, et, pour l'autre, des taches provenant du part d'une vache. Grâce à la réaction des sérums précipitants, M. Barthe a pu vérifier les dires des accusés.

Dosage des phénols libres et sulfoconjugués dans l'urine et dans les fèces. — M. MONFET (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 10 août 1903). — Il se produit dans l'intestin des phénols provenant des albuminoïdes (indol et scatol) et d'autres provenant des hydrates de carbone (phénol et crésol), et ces phénols sont en partie neutralisés par la sulfoconjugaison. L'agent de la sulfoconjugaison est l'acide sulfureux, qui provient, pour la plus forte part, de la transformation de la taurine en sulfites et de celle du soufre des aliments en sulfures et en sulfites. Les dérivés sulfoconjugués sont des sulfites doubles d'indol, de scatol, de phénol, de crésol et de potassium, qu'on retrouve dans l'urine à l'état de sulfates doubles d'indol, de scatol, de phénol, de crésol et de potassium.

Les dérivés sulfoconjugués se divisent en deux groupes : le groupe indol-scatol et le groupe phénol-crésol.

Le premier est facilement décomposable par les acides minéraux et même par l'acide oxalique.

Quant au groupe phénol-crésol, est-il, comme on le croit généralement, décomposé par les acides forts ? Cette question sera bientôt résolue, en établissant s'il y a identité entre le phénolsulfate de potasse de l'urine et le phénolsulfate de potasse synthétique. D'ores et déjà, M. Monfet affirme que ce dernier est indécomposable par les acides minéraux les plus énergiques, quelle que soit la durée de l'ébullition ; la décomposition n'a lieu que par l'action combinée d'un acide et d'un oxydant (HCl et chlorate de potasse, ou bien acide nitrique nitreux, par exemple). Cette question d'identité résolue par l'affirmative, ce serait donc le soufre du groupe phénol-crésol qui, jusqu'à ce jour, aurait passé pour soufre neutre de l'urine.

Dosage des phénols libres et sulfoconjugués. — Pour faire le dosage des phénols libres et sulfoconjugués, on opère sur l'urine et les fèces de vingt-quatre heures.

Pour l'urine, on en prend 100 cc., qu'on décolore par le noir animal ; on ajoute 2 cc. d'acide acétique et 10 cc. d'extrait de saturne ; on filtre ; on prélève 55 cc. du filtratum, qu'on étend d'eau distillée ; on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque, en agitant, jusqu'à précipitation complète du sel plombique ; on lave le précipité à plusieurs reprises par décantation avec l'eau ammoniacale ; on jette le précipité sur un filtre sans plis, et l'on achève de le laver ; on le dissout avec 5 cc. d' AzO^3H ordinaire ; on lave à l'eau distillée, de manière à obtenir environ 50 cc. de liqueur, qu'on porte à l'ébullition pendant 5 minutes ; après refroidissement, on ajoute peu à peu 10 à 15 cc. de solution saturée de carbonate de potasse ; on filtre et l'on complète 100 cc. Les phénols sulfoconjugués sont finalement amenés à l'état de picrate de potasse ; on les dose en comparant la teinte obtenue à celle de solutions types de phénol pur, amené, dans les mêmes

conditions, à l'état de picrate de potasse. Les résultats sont traduits en phénol.

Pour les fèces, on les emploie pures ou diluées, selon leur consistance ; 100 cc. du liquide filtré sont additionnés de 1 gr. d'acide tartrique et distillés aux deux tiers ; le distillatum est additionné de 5 cc. d' AzO^3H ; on porte à l'ébullition, et l'on termine comme plus haut la transformation en picrate de potasse.

L'urine ne contient que des traces de phénols libres, retenus par le noir animal.

Les fèces ne renferment pas de phénols sulfoconjugués.

Réaction colorée du chloroforme, de l'iodoforme et du bromoforme. — M DUPOUY (*Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux* de mai 1903). — Lorsqu'on fait réagir le chloroforme sur les phénols en présence de la potasse, on observe des colorations qui diffèrent suivant le phénol ; avec le phénol ordinaire, la coloration obtenue est jaune ; avec la résorcine, elle est rouge-groseille ; avec le naphthol, elle est bleue.

M. Dupouy a essayé de répéter cette réaction sur d'autres phénols, et il a constaté que, pour le thymol, l'intervention de SO^4H^2 donne lieu à une réaction caractéristique. Voici comment il faut opérer : on prend $1/2$ cc. d'une solution alcoolique de thymol à 5 p. 100 ; on ajoute une goutte de chloroforme et une pastille de potasse caustique ; on fait bouillir ; le mélange devient jaune, puis rouge ; si l'on ajoute 1 cc. de SO^4H^2 et qu'on chauffe de nouveau, on obtient une coloration violette très intense. Si l'on dissout dans l'acide acétique quelques gouttes du liquide violet, on a un liquide qui, examiné au spectroscope, donne un spectre se rapprochant de celui de l'oxyhémoglobine, avec cette différence que les deux bandes situées dans le vert sont plus rapprochées de la région rouge du spectre.

La matière colorante violette, en solution aqueuse, présente un spectre caractérisé par une bande située entre la raie D et le rouge.

En l'absence du chloroforme, SO^4H^2 donne, avec la potasse et le thymol, une légère coloration bleuâtre, mais le liquide est dépourvu de réactions spectrales.

La réaction signalée par M. Dupouy peut servir à caractériser la présence de petites quantités de chloroforme, et, pour les recherches toxicologiques, on peut adopter le dispositif indiqué par Vitali et entraîner le chloroforme à l'aide d'un courant d'hydrogène.

La réaction colorée indiquée par M. Dupouy s'applique aussi bien au bromoforme qu'au chloroforme ; avec l'iodoforme, elle se produit plus difficilement. On devra tenir compte de ces circonstances dans la recherche toxicologique du chloroforme.

Recherche du bacille de la tuberculose dans les crachats. — M. PELTRISOT (*Bulletin des sciences pharmacologiques* de juin 1903). — Les procédés que propose M. Peltriset sont des modifications de ceux qui sont usuellement pratiqués. Le premier de ces procédés consiste dans les opérations suivantes : après qu'on a étalé sur la lamelle la parcelle de crachat à examiner, on la colore par la fuchsine phéniquée de Ziehl (fuchsine 1 gr., acide phénique 5 gr., alcool à 90° 10 gr. et eau distillée 100 gr.), et l'on chauffe à 60-70 degrés pendant une demi-minute ou une minute ; on lave la lamelle à grande eau ; on l'égoutte et on la plonge pendant une minute dans la solution suivante :

Bleu de méthylène (solution alcoolique au 1/10).	1 cc.
Acétone purifiée	9 —
Solution de soude au 1/10000	10 —

On lave de nouveau ; on sèche et l'on monte.

Dans la formule de la solution de bleu-acétone ci-dessus, M. Peltriset a déterminé la teneur en bleu de méthylène de telle sorte que la préparation, à peine colorée à l'œil nu, se présente au microscope avec un fond presque incolore ; sur ce fond se détachent en rouge les bacilles tuberculeux, et l'on voit en bleu les autres microorganismes et les noyaux des cellules.

Avec cette méthode, les bacilles de la tuberculose peuvent difficilement passer inaperçus.

Le deuxième procédé indiqué par M. Peltriset est moins rapide que le précédent, mais il est peut-être plus sûr, attendu qu'on n'a recours à aucun décolorant et qu'il y a simplement substitution d'une couleur à une autre ; on colore à chaud à la fuchsine phéniquée de Ziehl, comme dans le procédé précédent, et l'on plonge ensuite les lamelles dans la solution suivante :

Bleu de méthylène (solution alcoolique au 1/10).	10 cc.
Solution de soude au 1/10000	30 —

jusqu'à substitution complète du bleu à la fuchsine (il faut souvent de 10 à 20 minutes) ; on lave ; on sèche et l'on monte.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du plomb et de l'argent par vole sèche dans les minéraux cuivreux et antimonieux — MM. E. PROST et E. LECOCQ (*Bull. de l'Assoc. belge des chimistes*, 1903, p. 205). On sait que beaucoup de minerais de plomb et de zinc contiennent une certaine proportion de cuivre ou d'antimoine, ou de ces deux métaux à la fois. Avec de pareils minerais, le dosage

du plomb par voie sèche expose à une erreur plus ou moins importante. On sait, en effet, qu'une partie du cuivre et la majeure partie de l'antimoine qui peuvent exister dans la charge passent dans le culot de plomb. A la vérité, si le minerai est notablement cuivreux ou antimonieux, on doit, ou bien doser le plomb par voie humide, ou bien déterminer la teneur réelle en plomb du culot obtenu par voie sèche. Mais, en fait, dans bien des cas, on applique à des minerais nettement cuivreux ou antimonieux le procédé par voie sèche sans correction, escomptant que l'entrée d'un peu de métal étranger dans le plomb compensera les pertes dues à la volatilisation ou à la scorification d'une partie de ce dernier.

Dans l'analyse de ces minerais, le dosage de l'argent se lie très fréquemment à celui du plomb. Celui-ci englobant tout l'argent lors de la fusion au creuset, il suffit, en effet, de coupeller le culot obtenu pour obtenir la teneur en argent du minerai. La présence du cuivre et de l'antimoine est, dans un grand nombre de cas, beaucoup moins nuisible que pour le dosage du plomb, la coupellation pouvant se faire en présence d'une assez forte proportion de ces métaux.

Les auteurs se sont proposé d'évaluer les proportions de cuivre et d'antimoine qui peuvent passer dans le plomb, lorsqu'on soumet à la fonte plumbeuse un minerai d'une teneur déterminée en cuivre et en antimoine, et aussi de rechercher à partir de quelle limite la coupellation directe n'est plus praticable lorsque l'analyse vise spécialement le dosage de l'argent.

Voici quelles sont les conclusions de leur travail :

1^o La présence du cuivre dans un minerai de plomb ne semble pas agir défavorablement sur le résultat du dosage de l'argent par fonte plumbeuse et coupellation, pourvu que la proportion du cuivre dans le plomb à coupeller ne dépasse pas 5 p. 100. Au delà, la coupellation n'est même plus possible ;

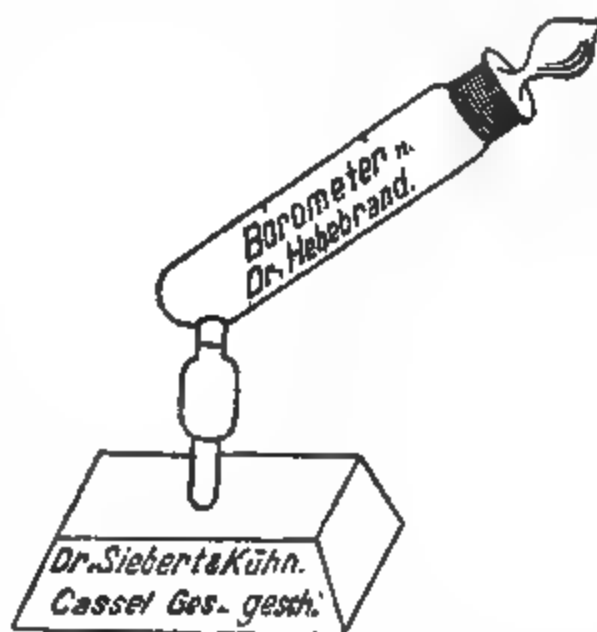
2^o La présence de l'antimoine, même en petite quantité, influence le résultat du dosage de l'argent par coupellation d'une façon très variable. Les erreurs auxquelles on est exposé peuvent être très importantes, alors même que la proportion de l'antimoine dans le plomb coupellé est inférieure à 1 p. 100.

Il semble donc recommandable de recourir, pour le dosage de l'argent dans les minerais antimonieux, à la méthode par scorification, dès que la teneur en antimoine dépasse quelques dixièmes pour 100.

Boromètre pour la détermination colorimétrique de l'acide borique dans les denrées alimentaires. — M. le Dr HEBEBRAND (Notice du Dr Siébert et de Kühn, 1902, suivant les *Nouveautés chimiques de Poulenc*, 1903). — Cet appareil est représenté ci-dessous ; on l'emploie de la façon suivante :

la substance alimentaire dans laquelle on veut déterminer l'acide borique est incinérée ; les cendres obtenues sont traitées par une solution d'HCl à 5 p. 100.

On prend 5 cc. de la liqueur ainsi obtenue, qu'on verse jusqu'au premier trait gravé sur l'appareil ; on ajoute ensuite 15 cc. d'alcool, jusqu'à un second trait, puis 15 cc. d'HCl ($D = 1,19$) jusqu'à un troisième trait. Le mélange s'échauffe ; on le refroidit et on ajoute, au moyen d'une pipette graduée, 0 cc. 2 d'une solution alcoolique à 0,1 p. 100 de curcumin



de Merck ; on mélange, puis on place l'appareil pendant un quart d'heure au moins dans l'obscurité ; la coloration obtenue est comparée, sur un fond blanc, avec des solutions types obtenues par le même procédé, en partant de solutions contenant 1 p. 100, 1 p. 1.000 d'acide borique. La concentration de la solution est choisie de telle sorte qu'il n'y ait pas plus de 0 gr. 1 d'acide borique dans le boromètre. Si la solution se troublait par suite de la présence du chlorure de sodium, on laisserait l'appareil dans l'obscurité aussi longtemps qu'il serait nécessaire pour que ce sel se dépose, et, à cet effet, le tube serait placé dans une position verticale.

La solution à examiner doit être complètement exempte de fer.

Dosage de l'amidon par le procédé colorimétrique de Dennstedt et Voigtländer — M. H. WITTE (*Zeits. f. Untersuchung d. Nahrungs und Genussmittel*, 1903, p. 625). — Des essais avaient déjà été faits par Seyfert et Küster pour doser l'amidon colorimétriquement d'après la coloration bleue donnée avec l'iode. Dennstedt et Voigtländer ont repris l'étude de cette question ; ils hydratent, d'abord, la prise d'essai par ébullition, puis solubilisent complètement l'amidon par un chauffage d'une heure sous une pression de 3 à 3,5 atmosphères. Lorsque le produit à analyser donne, avec l'iode, une coloration qui n'est pas franchement bleue, mais qui est plutôt violette, comparativement à la solution normale préparée avec l'amidon pur, c'est qu'il y a en présence des substances analogues aux dextrines, donnant avec l'iode des colorations rougeâtres ; pour les éliminer, on traite

la matière à analyser par l'alcool, puis par l'éther et encore par l'alcool.

La solution d'amidon étant amenée à un volume connu, on y ajoute une solution d'iodure de potassium iodurée, et il reste à comparer la coloration avec celle donnée par une quantité connue d'amidon pur solubilisé dans les mêmes conditions.

M. Witte a appliqué cette méthode à l'analyse d'une farine de blé de qualité supérieure ; le dosage indirect, par différence, donnait 71,216 p. 100 d'amidon ; il a obtenu, par dosage colorimétrique, 64,1 p. 100 et, par le procédé Baumert et Bode, 68,5 p. 100 ; ce dernier chiffre est faussé par la présence dans les farines d'hydrates de carbone intermédiaires entre la dextrine et l'amidon et qui influencent l'inversion. Toutefois, il n'est pas certain que le chiffre 64,1 soit le plus exact, car l'auteur a fait d'autres essais pour vérifier si les colorations se produisaient toujours régulièrement, comme cela a lieu, par exemple, lorsqu'on dose par colorimétrie l'ammoniaque ou les nitrates dans les eaux ; il a constaté que l'intensité de la coloration n'est pas toujours, comme l'admettent Dennstedt et Voigtländer, exactement proportionnelle à la quantité d'amidon hydratée et que, dans la réaction colorée avec l'iode, on ne peut retrouver exactement de petites différences, comme cela peut se faire dans d'autres analyses par colorimétrie.

E. S.

Dosage des éléments azotés de l'eau de mer. —

M. H. CHR. GEELMUYDEN (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 276). — Ces études ont été entreprises pour rechercher sous quelle forme les plantes et les animaux marins trouvent leur nourriture azotée ; on a dosé l'acide nitreux, l'acide nitrique et l'ammoniaque. Pour déterminer l'acide nitreux, on a eu recours au réactif de Griess (solution aqueuse d'acide acétique, d' α -naphtylamine et d'acide sulfanilique) ; lorsqu'on en ajoute quelques gouttes à l'eau qui contient de l'acide nitreux et qui a été préalablement acidifiée par l'acide acétique, il se produit une belle coloration rouge carmin ou pourpre ; ce réactif est plus sensible que l'empois d'amidon préparé à l'iodure de zinc. Cependant la réaction colorée donnée par le réactif de Griess ne se produit pas dans l'eau de mer comme dans l'eau distillée ; elle est plus rapide et plus intense dans la première ; pour le dosage, le type à titre connu qui doit servir à faire la comparaison des colorations doit donc être préparé d'une façon spéciale. On prend deux volumes égaux de l'eau de mer à examiner, qui contient une quantité x d'acide nitreux ; à l'un on ajoute une quantité connue a d'acide nitreux, puis, dans les deux, les mêmes quantités de réactif ; on compare alors les colorations données par les quantités x et $a + x$ d'acide nitreux, ce qui permet de calculer x .

Pour rechercher l'acide nitrique, l'auteur s'est servi du réactif

à la diphénylamine (3 gr. diphénylamine dissous dans 180 cc. de SO^4H^2 concentré ; cette solution est diluée à 250 cc. avec HCl à 5 p. 100) ; il faut, d'abord, mélanger l'eau de mer avec un égal volume de SO^4H^2 concentré, puis refroidir ; on prend 25 cc. d'eau, 25 cc. d'acide et 1 cc. de réactif ; on peut ainsi retrouver 0 milligr. 4 d'acide nitrique par litre. Pour le dosage, il convient de faire le mélange d'acide et d'eau très prudemment et en refroidissant, afin d'éviter un fort échauffement. La réaction se produit aussi avec l'acide nitreux.

Le dosage de l'ammoniaque salin et organique n'offre rien de particulier

L'eau de mer contient toujours de l'ammoniaque salin et organique, mais rarement les acides nitreux et nitrique.

E. S.

Analyse de l'huile de lin. — M. B. SJOLLEMA (*Zeitschrift für Untersuchung d. Nahr. u. Genussmittel*). — L'auteur a étudié des huiles de lin extraites, au laboratoire, de tourteaux destinés aux bestiaux ou de graines.

I. *Solidification par refroidissement.* — L'huile de lin reste liquide à une température inférieure à 0 degré ; la congélation paraît donc, à première vue, un excellent moyen pour déceler les falsifications ; mais il n'en est pas ainsi, car l'huile contient souvent une certaine proportion d'acides gras libres, surtout celle qu'on extrait des tourteaux, et alors le refroidissement provoque une précipitation.

L'auteur a dosé les acides gras libres dans des tourteaux américains ; 13 échantillons contenaient moins de 4 p. 100 d'acides gras libres (en acide oléique) ; 6 échantillons en contenaient de 4 à 10 p. 100 ; 11 échantillons de 10 à 20 p. 100 ; 3 échantillons de 20 à 30 p. 100 ; 7 échantillons en contenaient plus de 30 p. 100.

L'huile extraite au laboratoire de différentes graines de lin contenait, en moyenne, moins de 3 p. 100 d'acides gras libres.

Les différentes sortes d'huile de lin ne se solidifient pas à la même température ; les huiles qui peuvent subir le plus fort refroidissement sans se troubler (par exemple l'huile du nord de la Russie, qui est encore liquide à 14 degrés), peuvent se troubler, comme les huiles pures d'autre provenance, lorsqu'on y ajoute un peu d'huile de coton.

II. *Degré réfractométrique.* — L'auteur attribue à la détermination de l'indice de réfraction la plus grande importance pour juger de la pureté de l'huile de lin ; il faut cependant tenir compte des observations suivantes : 1° en présence d'acides gras libres, l'indice de réfraction est abaissé ; l'abaissement de l'indice, pour 10 p. 100 d'acides gras libres (calculés en acide oléique), est d'environ 1 division 5 de l'échelle de l'appareil ; 2° lorsqu'on

détermine l'indice de réfraction à une autre température que 15 degrés et qu'on veut le ramener à cette température il faut faire une correction de 0 div. 6 pour chaque degré ; l'indice doit augmenter lorsque la lecture est faite au-dessus de 15 degrés et diminuer dans le cas contraire ; 3^o l'indice de réfraction de l'huile augmente par suite de l'oxydation ; lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant quelques heures, l'huile en couche mince, au contact de l'air ou qu'on la laisse longtemps à la température ordinaire dans un flacon ouvert, l'indice augmente notablement. L'huile qu'on obtient par extraction au moyen de l'éther et qu'on sèche pendant deux heures à 100 degrés ne peut donc donner que des indices erronés ; 4^o des mélanges d'huile minérale ou d'huile de résine avec des huiles végétales ou animales peuvent avoir un indice de réfraction identique à celui de l'huile de lin. L'essai au réfractomètre doit donc être complété par une recherche des matières insaponifiables.

III. *Indice d'iode.* — L'auteur a suivi, pour déterminer cet indice, les procédés de Hübl et de Wijs, au sujet desquels il a fait quelques constatations.

L'indice d'iode de l'huile de lin, purifiée au moyen de SO^4H^2 et conservée en flacons bien bouchés et à l'obscurité, ne change pas en l'espace de cinq ans ; mais, si l'huile n'a pas été purifiée à l'acide, l'indice d'iode diminue de 10 unités au bout de cinq ans.

Dans la méthode de Hübl, l'indice varie suivant qu'on se sert d'une solution d'iode ancienne ou récente. Une solution qui n'a que quelques jours donne des indices plus forts de quelques unités que celle qui a quelques semaines. Wijs avait signalé le danger qui peut résulter de la rétrogradation du titre de la solution employée pour l'essai à blanc, pendant le temps de la réaction ; l'auteur n'a pas constaté que cette rétrogradation soit notablement différente de celle qui se produit dans l'essai proprement dit.

La rétrogradation du titre de la solution de Hübl, après le troisième jour, n'est jamais supérieure à 0,8 par jour ; en faisant réagir pendant 6 heures, l'influence de cette rétrogradation est inférieure à une unité, et l'abaissement du titre est de 0.6 par jour.

En ce qui concerne la méthode Wijs, l'auteur a vérifié si, comme l'a indiqué Ingle, l'addition de la solution d'iodure de potassium avant l'eau a pour conséquence d'enlever l'iode absorbé par l'huile et par suite d'obtenir un résultat plus faible ; les essais ont montré que la façon dont on opère le titrage n'a pas d'influence sur l'indice d'iode.

La prolongation du temps de la réaction au delà de 1 h. $\frac{1}{2}$ n'augmente pas le résultat. La méthode est délicate, car une différence de 0,1 d'hyposulfite fait varier l'indice de plus d'une unité ; une erreur de 0,1 sur la liqueur d'iode donne un écart de

plus de deux unités. Les résultats peuvent également varier avec la pureté des réactifs employés.

L'auteur conclut que, si le procédé de Wijs a beaucoup d'avantages, il y a encore des points qui sont mal étudiés ; aussi bien avec la méthode de Hübl qu'avec celle de Wijs, il faut faire un essai à blanc et un essai de contrôle sur une huile dont l'indice d'iode est connu.

L'auteur donne, dans le tableau ci-dessous, les résultats qu'il a obtenus sur différentes huiles de lin provenant de l'expression à froid des graines nettoyées à la main .

Origine de la graine	Indice de réfraction à 15° pour la lumière du sodium	Indice d'iode		Différence entre les deux indices
		d'après Hübl	d'après Wijs	
Hollande 1901.....	90.0	176.0	192.5	16.5
» 1896.....	—	185.0	198.1	13.1
Amérique du Nord...	87.6	164.0	180.1	16.1
Chicago	88.2	170.8	183.4	12.6
Duluth	88.5	172.4	186.2	13.8
La Plata 1901.....	88.0	166.2	184.1	17.9
» 1902.....	87.0	167.2	179.1	11.9
» (avariée)...	87.3	167.4	177.6	10.2
Koenigsberg	90.7	183.9	193.4	9.5
Russie du Nord.....	91.6	174.8	196.5	21.7
Russie du Sud (Azoff).	87.8	165.6	183.4	17.8
Azoff.....	89.0	177.2	190.9	13.7
Donau	88.5	170.4	183.0	12.6
Calcutta.....	88.6	168.6	184.3	15.7
Bombay	88.0	172.0	186.0	14.0
Hollande (imparfaite- ment mûre).....	89.0	176.6	183.3	6.7

L'indice d'iode varie fortement avec les huiles de lin, tandis que les différences sont beaucoup plus faibles pour d'autres huiles, telles que celles de colza, de coton, le lard neutre, la graisse de coco. L'essai au réfractomètre donne des résultats plus certains et plus faciles à obtenir ; il doit être complété par la recherche des substances insaponifiables. E. S.

Appareil pour l'analyse de la fumée (*Annales de pharmacie de Louvain*, 1903, p. 28). — La maison Fritz Fischer und Roewez de Stützerbach i Thür a fait breveter un nouvel appareil pour l'analyse de la fumée, dû à C. Schmitz. Cet appareil est d'un transport facile et ne présente que des dimensions relativement restreintes.

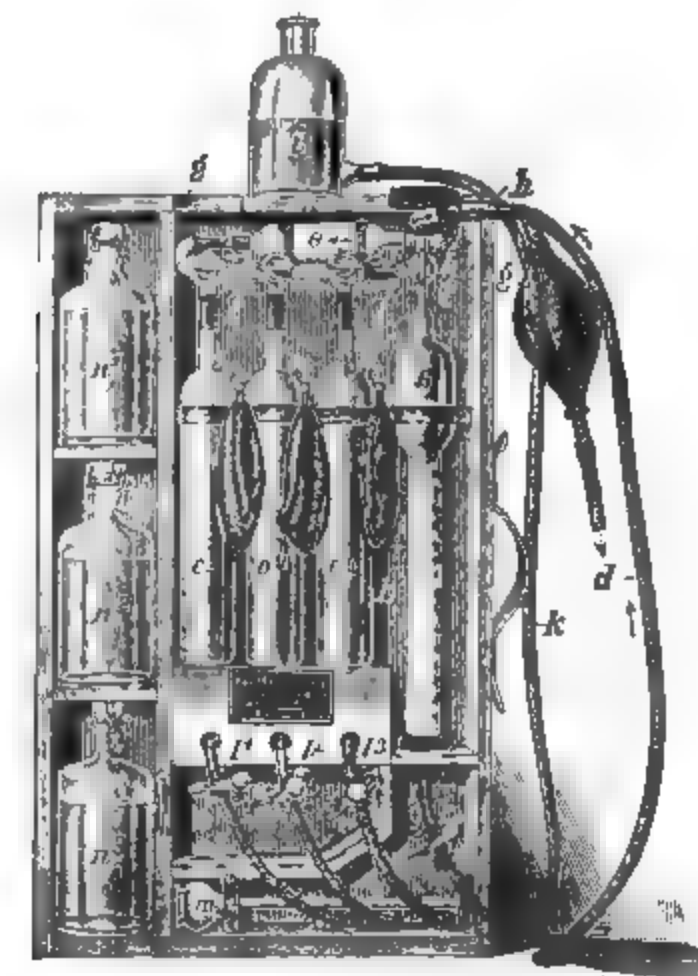
La burette *a* est entourée d'un manchon rempli de liquide ; on évite ainsi l'épaississement incommode de la burette dans le tube de sûreté, qui donne généralement lieu à un écoulement de

gouttes. Ce tube de sûreté, usité dans certains appareils, doit être évidé, car il est rempli d'air et non d'eau, et les variations

de température influencent le volume de l'air beaucoup plus que le volume de l'eau.

Un robinet à trois voies *g* est soudé à la burette et communique avec l'aspirateur *g*. A gauche, il est soudé à un tube *f*, qui présente 3 robinets à triple voie. Vers la gauche, ce tube est coudé et mis en communication avec un filtre *e*, puis avec l'aspirateur de gaz *g* et *d*.

Il résulte de cette disposition que, par aspiration au moyen de la poire de caout-



chouc *g*, le tube entier est rempli de gaz nouveau, et les espaces nuisibles où s'emmagasinait le vieux gaz sont réduits au minimum. Chaque flacon d'absorption, *C¹*, *C²* et *C³* est rempli de tubes de verre et entouré d'un manchon de verre qui l'isole.

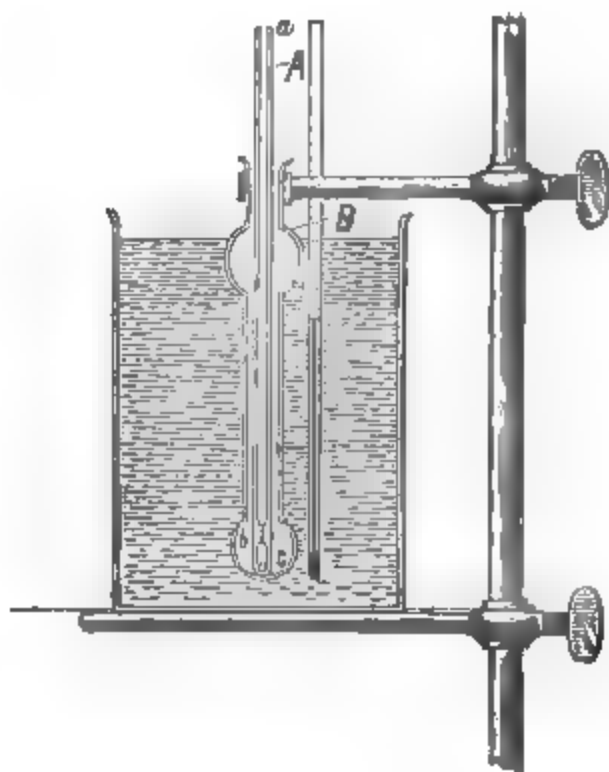
Dans l'espace limité par cette enveloppe, se place la solution d'absorption. A la partie inférieure, chaque flacon double présente un tube, grâce auquel peuvent se remplir les tubes de verre, et par lequel, au moyen des tuyaux *f¹*, *f²* et *f³*, on peut assurer le remplissage et l'écoulement des liquides d'absorption.

Les flacons *n¹*, *n²* et *n³* sont destinés à contenir les réserves des liquides d'absorption. Le flacon *i* sert à assurer le niveau du liquide.

Appareil pour la détermination du degré de fluidité des huiles de graissage. — M. le Dr ZEGA (*Chem. Zeit.*, 1902, p. 734). — L'appareil imaginé par M. Zega se compose d'un tube de verre A, d'une longueur de 25 centim. et d'un diamètre intérieur de 4 millim. ; il est fermé à un bout et présente en *b* une partie rétrécie d'une longueur de 5 centim. environ ; il possède, de plus, en *c* une petite ouverture latérale. Ce tube est placé dans un second tube B, d'une longueur de 20 cent.

et terminé en boule à sa partie inférieure; une seconde boule est soufflée aussi près de son extrémité supérieure. Ce dispositif est maintenu au moyen d'une pince dans un récipient rempli d'eau.

Pour déterminer la fluidité d'une huile, on opère de la manière suivante : le tube B est d'abord rempli avec l'huile à essayer jusqu'à la boule supérieure; on plonge dans ce tube le tube A, préalablement fermé en *a* avec un caoutchouc muni d'une pince.



L'eau est chauffée à 50 degrés; on maintient cette température pendant cinq minutes pour l'égaliser; on note ensuite très exactement, avec une montre à secondes, le moment précis où l'on ouvre le tube A, et, au bout de deux minutes, on retire ce tube brusquement, et l'on chasse l'huile en soufflant; on mesure la distance existant entre *a* et le ménisque huileux qu'on aperçoit très nettement la surface extérieure de A; on essuye sur cette dernière, et l'on mesure ensuite la distance de *a* au ménisque produit par l'huile à l'intérieur du tube; cette lecture peut se faire à un demi-millimètre près sans aucune difficulté. La différence entre ces deux lectures est prise par l'auteur comme mesure pour la détermination du degré de fluidité.

En comparant les résultats obtenus avec ceux donnés par un viscosimètre d'Engler, le D^r Zega a obtenu :

	Engler	Lecture intérieure		Lecture extérieure		Différence	Rapport
1	6 ^h ,50	11,25	—	8,	=	3,25	6,50 : 3,25 = 2,
2	8 ^h ,72	12,55	—	8,2	=	4,35	8,72 : 4,35 = 2,004
3	16 ^h ,30	17,15	—	9,	=	8,15	16,30 : 8,15 = 2,
4	6 ^h ,08	10,90	—	7,9	=	3,	6,08 : 3, = 2,02
5	8 ^h ,86	12,80	—	8,4	=	4,4	8,86 : 4,4 = 2,01

L'examen de ce tableau montre que la différence entre les deux lectures, multipliée par 2, donne le degré de fluidité mesuré à l'appareil d'Engler.

Liqueur de Fehling. — M. HARRISON (*Pharmaceutical journal*, 1903, II, p. 170). — La fin de la réaction, dans l'emploi de la liqueur de Fehling pour le dosage du sucre, est toujours difficile à saisir. On obtient de très bons résultats en utilisant, comme indicateur, l'iodure de potassium amidonné. Le réactif est préparé en faisant bouillir 0 gr. 05 d'amidon avec un peu d'eau, ajoutant 10 gr. d'iodure de potassium et diluant à 100 cc. Tant que le liquide en expérience renferme du cuivre non réduit, une goutte colore en bleu le réactif. La sensibilité est très grande, puisqu'une goutte de solution de sulfate de cuivre à 1/20.000 donne la coloration.

A. D.

Essence de houblon. — M. CHAPMANN (*Pharmaceutical Review*, 1903, p. 155). La détermination de la densité de sept échantillons de ce produit a donné des nombres variant de 0,8403 à 0,8802 à 15 degrés et de 0,8357 à 0,8776 à 20 degrés, soit une différence, par degré, de 0,00062.

A. D.

BIBLIOGRAPHIE

La grande industrie chimique minérale, par E. SOREL. — 2 volumes, l'un de 899 pages, avec 113 figures, l'autre de 680 pages, avec 127 figures (C. Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris). Prix de chaque volume, cartonné à l'anglaise : 15 fr. — L'ouvrage de M. Sorel n'est pas un traité banal de chimie industrielle. L'auteur ne s'est pas proposé, en effet, de décrire successivement les divers procédés de fabrication de chaque substance ; il s'est placé à un point de vue plus général, et il étudie d'une manière très complète, au point de vue théorique et pratique, certaines grandes industries, en montrant comment celles-ci se sont développées et en les proposant aux chimistes industriels comme des sortes de prototypes.

M. Sorel indique d'ailleurs, dans l'introduction de son ouvrage, la façon dont il l'a conçu. « L'industrie chimique, dit-il, est en train de « subir de profondes modifications ; certaines de ses branches, les plus « fructueuses jadis, sont atteintes dans leurs œuvres vives et doivent « bientôt disparaître ; mais ce serait une grave erreur de les laisser tom- « ber dans l'oubli, car il y a des leçons d'un grand intérêt à leur em- « prunter et des méthodes générales à déduire de leur étude, méthodes « dont l'application peut encore se présenter dans un grand nombre de « cas et dont la discussion peut avoir une grande importance. »

M. Sorel était, par son passé industriel et scientifique, admirablement préparé pour écrire ces volumes. Formé, en effet, par son séjour au laboratoire central des Manufactures de l'Etat, à l'étude des grandes opérations chimiques, il fut, de bonne heure, chargé de l'installation et de la direction d'usines chimiques au moment où se transformait cette industrie. Ayant abandonné la vie active de l'ingénieur industriel, il a consacré

ensuite ses études à l'examen des phénomènes qui se passent dans les appareils de la grande industrie, et il a été assez heureux pour donner une théorie, généralement acceptée, d'une partie des réactions qu'il avait eu l'occasion d'étudier pratiquement.

Cet ouvrage résume les leçons qu'il a été chargé de professer, d'abord, en qualité de professeur suppléant au Conservatoire national des arts et métiers, puis comme maître de conférences à l'Ecole municipale de physique et de chimie de la Ville de Paris.

Le premier volume est divisé en quatre parties, consacrées, la première aux produits chimiques dérivés du soufre ou des sulfures métalliques ; la seconde aux composés de l'azote ; la troisième aux phosphates considérés au point de vue industriel et agricole, et la quatrième aux aluns, au sulfate d'aluminium et au vitriol.

Dans la première partie, M. Sorel étudie successivement l'industrie soufrrière, la fabrication du sulfure de carbone et des sulfocarbonates, la production de l'acide sulfureux, des sulfites et des hyposulfites. L'étude des pyrites, considérées comme source de production d'acide sulfureux, est faite d'une manière très complète et très instructive. Il en est de même pour l'acide sulfurique, dont l'étude, au point de vue de la fabrication, est faite d'une façon remarquable.

Les composés de l'azote, qui font l'objet de la seconde partie, sont les nitrates, l'acide azotique, les sels ammoniacaux et les composés du cyanogène.

Dans la troisième partie, M. Sorel montre le rôle que jouent les phosphates en agriculture ; il indique l'origine des différents phosphates et engrais phosphatés ; il décrit les méthodes d'enrichissement des phosphates, ainsi que la fabrication des superphosphates.

Enfin, la quatrième partie est consacrée à divers sels métalliques qui font l'objet d'une fabrication importante : les aluns, le sulfate d'alumine et les vitriols.

Le second volume de l'ouvrage de M. Sorel (potasse, soude, chlore, iode, brome) traite de l'industrie de la soude, soit par la méthode de Leblanc, soit par la méthode à l'ammoniaque, ainsi que de l'industrie du chlore. Sur ces industries viennent se brancher quelques autres moins importantes.

Bien que l'industrie de la soude par la méthode de Leblanc, considérée dans son ensemble, recule peu à peu devant ses rivales et paraisse appelée à disparaître dans un avenir prochain, l'auteur lui a consacré une large part de son travail, d'un côté, parce que le premier stade de cette industrie, c'est-à-dire l'attaque du sel marin par l'acide sulfurique en vue de la production du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique restera encore vivante et capable de constants progrès ; d'un autre côté, l'ancienne méthode existe toujours, et ses principales opérations intéressent au plus haut point la technologie générale.

L'auteur étudie, d'abord, l'industrie saunière, qui fournit la matière première que met en œuvre l'industrie de la soude ; il décrit aussi les industries utilisant les varechs pour la production de l'iode et du brome. Vient ensuite l'étude de la soude telle que l'avait créée la méthode de Leblanc, c'est-à-dire l'industrie du sulfate de soude, de l'acide chlorhydrique, du carbonate de soude et de la soude caustique. M. Sorel étudie ensuite la fabrication de la soude à l'ammoniaque, puis l'industrie du chlore, des chlorures décolorants et des chlorates.

Telle est, dans son ensemble, l'œuvre de M. Sorel, dont nous avons cherché à donner un aperçu général. Nous ne saurions trop engager les chimistes industriels à lire attentivement les deux volumes que nous leur présentons et à s'inspirer de l'enseignement qui s'en dégage.

L'industrie des cyanures ; étude théorique et industrielle, par R. ROBINE et M. LENGLEN. 1 vol. de 464, avec 25 figures (M. Béranger, éditeur, 15, rue des Saints-Pères, à Paris). — Prix : 15 francs, broché. — Le livre que publient MM. Robine et Lenglen comble une lacune, car il n'existait pas, en France, d'ouvrages exclusivement consacré aux composés du cyanogène.

La publication de ce volume a lieu au moment où l'industrie des cyanures a pris un développement considérable.

Dans la première partie de l'ouvrage, les auteurs traitent de la chimie du cyanogène et de ses dérivés (étude physique, caractères, procédés de dosage, données thermochimiques).

La deuxième partie montre l'état actuel de l'industrie des cyanures.

La troisième partie est consacrée aux modes de fabrication des divers composés cyanés (cyanures, ferrocyanures, ferricyanures, sulfocyanures, bleu de Prusse, etc.).

Enfin, dans la quatrième partie, les auteurs énumèrent les applications des composés cyanés ; c'est dans cette partie de l'ouvrage que les lecteurs trouveront les pages réservées au traitement des minerais d'or.

A la fin du volume, les auteurs ont placé des tableaux contenant d'utiles indications physiques, chimiques et thermochimiques concernant les cyanures.

C. C.

Analyse chimique et bactériologique des eaux potables et minérales ; épuration des eaux ; législation, par F. BAUCHER, pharmacien principal de la marine, en retraite (Vigot frères, éditeurs, 23, place de l'Ecole de médecine, Paris). 1 vol. de 413 pages. — Prix du volume cartonné : 7 francs.

Le volume que publie M. Baucher sera parcouru avec fruit et avec intérêt par les analystes, parce que l'auteur y a consigné les observations qui résultent de sa pratique de ces analyses.

La première partie, consacrée aux généralités, est remplie d'aperçus nouveaux sur la formation, la valeur relative, le captage et la protection des sources.

La deuxième partie, très développée, comprend la description des méthodes analytiques. M. Baucher décrit d'une manière à la fois succincte et précise l'analyse bactériologique, qui est le complément indispensable de l'analyse chimique.

Le chapitre des conclusions et interprétations des résultats analytiques est fort intéressant. L'auteur montre comment, avec les données d'une analyse bien conduite, on peut arriver à conclure à l'existence de tares anciennes et à indiquer le degré de sécurité qu'il faut accorder à une eau dans l'avenir ; et cela beaucoup plus sûrement qu'en partant d'hypothèses géologiques démenties à chaque instant par les faits.

Cette dernière partie de l'analyse des eaux potables est complétée par quelques indications sur la recherche spéciale des infiltrations suspectes dans l'eau des puits, sur leur désinfection pratique, ainsi que celle des canalisations et réservoirs, enfin, par des considérations sur l'eau en brasserie.

La troisième partie résume l'état de nos connaissances sur l'analyse des eaux thermo-minérales, leur mode d'action, etc.

La quatrième partie comprend l'épuration des eaux à domicile et en grand. L'auteur indique avec soin les avantages et les inconvénients de chaque procédé, et termine par des notions techniques sur l'épuration des eaux industrielles.

La cinquième partie renseigne sur le régime des eaux d'après les lois en vigueur ; il indique le questionnaire relatif au programme d'instruction des projets d'amenée d'eau potable dans les villes et les communes, ainsi que celles relatives aux formalités à remplir pour obtenir l'autorisation d'exploiter les eaux minérales françaises et étrangères.

Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse. — Le n° 8 de ce *Bulletin* (octobre 1903) est divisé, comme les précédents, en trois parties : dans la première, sont consignés les travaux exécutés par le service scientifique de la maison. MM. Charabot et Hébert ont continué leurs recherches sur la végétation des plantes à parfums. Ils étudient, dans ce numéro, l'influence des engrais sur ces végétaux et la distribution des composés organiques dans les diverses parties des plantes.

La deuxième partie est consacrée à une revue de l'industrie des parfums. On y trouve des notes sur les huiles essentielles exotiques et sur la récolte des plantes aromatiques indigènes.

Enfin, la troisième partie est une revue des travaux récents sur les parfums et les huiles essentielles.

Ce *Bulletin* renferme, comme les précédents, d'intéressantes illustrations.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Cours du Conservatoire des arts et métiers. — Nous publions la liste des différents cours publics et gratuits du Conservatoire des arts et métiers pour l'année 1903-1904, ainsi que les jours et heures de ces divers cours, le nom des professeurs qui en sont chargés et l'indication de l'amphithéâtre dans lequel ont lieu les cours.

Géométrie appliquée aux arts. — M. Laussedat, professeur ; M. Haag, remplaçant. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

Géométrie descriptive. — M. Rouché, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre A.

Mécanique appliquée aux arts. — M. Sauvage, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

Constructions civiles. — M. Pillet, professeur. — Les lundis et jeudis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre B.

Physique appliquée aux arts. — M. Violle, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre C.

Electricité industrielle. — M. Marcel Desprez, professeur. — Les mercredis et samedis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre C.

Chimie générale dans ses rapports avec l'industrie. — M. Jungfleisch, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

Chimie industrielle. — M. Fleurent, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre C.

Metallurgie et travail des métaux. — M. Le Verrier, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre B.

Chimie appliquée à la teinture, à la céramique et à la verrerie. — M. de Luynes professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre B.

Chimie agricole et analyse chimique. — M. Schloësing, professeur ; M. Schloësing fils, remplaçant. — Les mercredis et samedis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre B.

Agriculture. — M. Grandeau, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre B.

Filature et tissage. — M. Imbs, professeur. — Les mardis et vendredis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre A.

Economie politique et législation industrielle. — M. André Liesse, professeur. — Les mardis et vendredis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

Art appliqué aux métiers. — M. Magne, professeur. — Les mercredis et samedis, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre B.

Histoire du travail. — M. Renard, professeur. — Les lundis et jeudis, à 8 h. du soir. — Petite salle de cours.

Assurance et prévoyance sociales. — M. Mabillean, professeur. — Les mercredis et samedis, à 8 h. du soir. — Amphithéâtre A.

Droit commercial. — M. Alglave, chargé de cours. — Le mercredi, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

Economie sociale. — M. Beauregard, chargé de cours. — Le samedi, à 9 h. 1/4 du soir. — Amphithéâtre A.

Tous ces cours ont commencé dans la première semaine de novembre.

DEMANDES ET OFFRES D'EMPLOIS.

Nous informons nos lecteurs qu'en qualité de secrétaire général du Syndicat des chimistes, nous nous chargeons, lorsque les demandes et les offres le permettent, de procurer des chimistes aux industriels qui en ont besoin et des places aux chimistes qui sont à la recherche d'un emploi. Les insertions que nous faisons dans les *Annales* sont absolument gratuites. S'adresser à M. Crinon, 45, rue Turenne, Paris 3^e.

JEUNE CHIMISTE, diplômé de l'Ecole nationale des Industries agricoles, avec les meilleures références, cherche situation ; prétentions modestes, accepterait volontiers situation à l'étranger. — Ecrire à M. *Ozard*, chimiste 8, rue du Jardin Public, à Périgueux (Dordogne).

ON DEMANDE à acheter un microscope et un polarimètre d'occasion. — S'adresser au bureau des *Annales de Chimie analytique*.

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

Essais sur la recherche du beurre de coco dans les beurres ; détermination de l'indice d'acides volatils,

Par M. FERDINAND JEAN.

M. Wauters, directeur adjoint du Laboratoire de la ville de Bruxelles, ayant reconnu que les acides gras du beurre de coco, soumis à la distillation avec de l'eau, donnent, à côté d'acides volatils solubles dans l'eau, une certaine quantité d'acides gras volatils insolubles dans l'eau, avait indiqué ce caractère comme pouvant être utilisé pour reconnaître l'addition de beurre de coco dans le beurre ; nous avons entrepris une série d'essais ayant pour but d'étudier ce procédé et de rechercher en même temps si l'examen physique et chimique des acides gras insolubles, non volatils, conduirait à des données utilisables pour la recherche des graisses étrangères dans les beurres.

Au lieu d'opérer, comme le fait M. Wauters, la distillation sur les acides gras totaux, nous avons préféré séparer les acides insolubles et n'opérer la distillation que sur les acides solubles, parce que nous avons toujours supposé que les acides insolubles se transforment partiellement en acides volatils sous l'action de la vapeur d'eau, ce qui explique l'impossibilité, malgré les distillations répétées et l'emploi de grands volumes de vapeur d'eau, comme dans les procédés Violette et Müntz, d'arriver à un distillatum final neutre.

En conséquence, nous avons opéré de la manière suivante : 5 gr. de corps gras filtré ont été saponifiés, au réfrigérant à reflux, par une solution alcoolique de potasse ; l'alcool a été chassé, et le savon, après avoir été dissous dans l'eau bouillante, a été précipité par le sulfate de magnésium ; on a filtré à froid le savon magnésien et recueilli 100 cc. de solution, qui, après avoir été additionnée de 40 cc. d'acide sulfurique à 25 p. 1000, ont été soumis à la distillation pour recueillir 100 cc. de distillatum, qui ont été filtrés sur un petit filtre plat et titrés avec l'alcali normal décime ; le savon magnésien a été ensuite lavé avec 100 cc. d'eau distillée, qu'on a recueillis dans le ballon contenant le résidu de la première distillation, et l'on a séparé par distillation 100 cc., qui ont été filtrés et titrés comme le premier distillatum ; on a alors ajouté dans le ballon un peu d'alcool, qu'on a chassé par distillation, pour laver le condensateur de l'appareil

distillatoire et pour dissoudre les acides gras volatils insolubles séparés par le filtre, et la solution alcoolique a été titrée avec l'alcali décime; le résidu des distillations, resté dans le ballon, a été étendu d'eau, puis agité, dans une boule à séparation, avec de l'éther de pétrole, afin de dissoudre les acides gras non volatils; l'éther de pétrole, convenablement lavé et étendu d'eau, a été titré avec l'alcali décime.

Dans cette première série d'opérations, on a séparé les acides gras concrets insolubles, titré les acides gras volatils solubles fournis par les deux distillations, titré les acides gras volatils insolubles et les acides gras non volatils solubles. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

N ^{os}	ECHANTILLONS	Acides gras volatils solubles		Acides volatils solubles totaux en KOHO N 10	Acides volatils insolubles en KOHO N 10	Acides non volatils solubles en KOHO N 10
		1 ^{re} distil- lation en KOHO N 10	2 ^e distil- lation en KOHO N 10			
		cc.	cc.	cc.	cc.	cc.
1	Beurre de coco (Végé- taline).....	7	5.4	12.4	8.5	0.85
2	Beurre de Normandie.	24.5	8.5	33	0.85	—
3	Beurre M I	24.9	7	31.9	0.75	0.45
4	» C 1.....	24.3	6.4	30.4	1.5	0.20
5	» M 2.....	24.5	6	30.5	0.75	0.09
6	» C 2.....	25.6	5.8	31.4	0.85	0.35
7	Beurre d'Isigny N.....	25.4	5.7	31.1	0.65	0.40
8	» » B.....	25.5	5.3	30.8	0.95	0.09
9	» » R.....	27.5	4.6	32.1	0.55	0.09
10	Margarine Mouriès....	2.5	0.9	3.4	0.09	0.00
11	Beurre de Charente ...	21.8	10.7	32.5	1.9	0.09
12	» de Normandie.	25.9	5.9	31.8	1.5	0.09
13	» de Bretagne ...	24	7	31	1.25	0.09
14	Beurre de Normandie, 10 p. 100 de beurre de coco.....	26.1	5	31.1	0.95	0.04
15	Beurre de Normandie, 5 p. 100 de coco et 5 p. 100 de marga- rine.....	23.6	7.3	30.9	1.5	0.04
16	Beurre de Normandie, 10 p. 100 de marga- rine.....	27	4.3	31.3	0.49	0.04
17	Beurre de Bretagne, 5 p. 100 de coco et 5 p. 100 de marga- rine.....	23.7	3.5	27.2	0.75	0.04
18	Beurre de Charente, 5 p. 100 de coco et 5 p. 100 de marga- rine	23	5	28	1.5	0.04

Les résultats consignés dans ce tableau montrent que la totalité des acides volatils passe dans les 200 cc. de distillatums et que les acides non volatils solubles, dus sans doute à la petite solubilité du savon magnésien, sont en quantité insignifiante, puisque, pour 5 gr. de beurre, ils saturent moins de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube d'alcali décime.

Ces résultats nous paraissent intéressants au point de vue de l'analyse générale des corps gras, parce qu'ils prouvent qu'il est facile de déterminer la totalité des acides volatils, si l'on a la précaution de séparer les acides insolubles, comme nous l'avons fait. Il serait donc rationnel d'employer cette méthode pour déterminer l'indice d'acides volatils des corps gras, de préférence à la méthode Reichardt, qui ne donne que des résultats conventionnels, c'est-à-dire qui ne donne que la quantité d'acides volatils passant, dans les conditions déterminées, dans 110 cc. de distillatum.

En ce qui concerne les acides gras volatils insolubles dans l'eau, les résultats cités dans le tableau précédent montrent que cette méthode ne permet pas de déceler en toute certitude la présence de 10 p. 100 de beurre de coco, surtout lorsqu'il y a addition concomitante de margarine. Il se peut que la méthode de M. Wauters conduise à des résultats plus satisfaisants en opérant sur la totalité des acides gras, par suite de la formation d'acides gras volatils insolubles, sous l'action de la vapeur d'eau, au cours de la distillation et aux dépens des acides gras insolubles du beurre de coco.

Les autres déterminations que nous avons faites, au cours de ce travail, ont porté sur les acides gras insolubles séparés à l'état de savons magnésiens. A cet effet, le savon magnésien a été décomposé à l'ébullition par l'acide chlorhydrique étendu d'eau; les acides gras ont été lavés à l'eau chaude, dans une boule à séparation, séparés par l'éther de pétrole et séchés au bain-marie. Sur les acides gras, on a déterminé : 1° la réfraction optique à l'oléoréfractomètre, à 45 degrés (en déplaçant le 0 de l'échelle de 30 degrés à droite); 2° l'indice de saturation, c'est-à-dire la quantité de potasse nécessaire pour neutraliser 1 gr. d'acides gras; 3° le point de fusion, au tube capillaire.

Pour un certain nombre d'échantillons, nous avons, en outre, déterminé, sur le corps gras neutre, la densité à 100 degrés, le degré à l'oléoréfractomètre et l'indice de saponification. Tous ces résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

N°	ÉCHANTILLONS	SUR LE CORPS NEUTRE			SUR LES ACIDES GRAS		
		Densité à 100 de- grés	Oleoré- fracto- mètre	Indice de saponi- fication	Oleoré- fracto- mètre	Indice de satura- tion en KOH	Point de fusion des acides insol- ubles
1	Coco	»	— 53°/54°	262	— 100°	243	27°
2	Beurre de Normandie..	865.4	— 33°	»	— 62°	»	38°2
3	Beurre M I.....	865.6	— 33°	»	— 65°	»	39°6
4	» C I.....	865.6	— 35°	»	— 68°	207	42°
5	» M2.....	865.4	— 34°	»	— 65°	201.6	40°2
6	» C2.....	865.4	— 33°	»	— 64°7	202.4	41°2
7	Beurre d'Isigny N....	865.7	— 35°	»	— 66°	210	41°6
8	» » B.....	865.7	— 30°	»	— 63°	202.4	38°6
9	» » R.....	865.8	— 31°	»	— 65°	201.6	39°2
10	Margarine Mouriès....	857.19	— 19°	»	»	194.1	47°
11	Beurre de Charente...	865.8	— 32°	226	»	209.5	46°6
12	» de Normandie..	865.2	— 30°	224	»	212.1	39°4
13	» de Bretagne...	865.4	— 34°	225	»	212.1	40°4
14	Beurre de Normandie et 10 p. 100 de coco.	»	— 34°	226	»	219	37°8
15	Beurre de Normandie, 5 p. 100 de coco et 5 p. 100 de marga- rine	»	— 32°	222	»	210	39°
16	Beurre de Normandie, 10 p. 100 de marga- rine	»	— 29°	221	»	217	40°2
17	Beurre de Bretagne. 5 p. 100 de coco et 5 p. 100 de marga- rine	»	— 34°	224	»	224	40°
18	Beurre de Charente, 5 p. 100 de coco et 5 p. 100 de marga- rine	»	— 35°	228	»	212.1	41°
19	Beurre d'Isigny.....	»	— 27°	231	— 55°	201.6	39°4
20	» de laitier.....	»	— 29°	228.6	— 60°	207.2	39°6
21	» de Gournay....	»	— 28°	226.4	— 58°	201.6	39°
22	» du Mans.....	»	28°5	224	— 61°	207.2	39°6
23	1 ^{er} jus oléo.....	»	— 22°	195.8	— 60°	196	45°
24	1 ^{er} jus, 10 p. 100 de sésame.....	»	— 17°	189.3	— 56°5	193.2	44°4
25	Beurre d'Isigny, 10 p. 100 de coco.....	»	— 29°	232.6	— 63°	212.8	37°
26	Beurre de laitier, 10 p. 100 de coco.....	»	— 30°	232.1	— 66°	212.8	37°4
27	Beurre de Gournay, 10 p. 100 de coco.....	»	— 30°	227.5	— 62°	218.4	37°4
28	Beurre du Mans, 10 p. 100 de coco.....	»	— 32°	226.8	— 64°5	212.8	36°8

D'après ces résultats. on voit que, dans la plupart des cas, la présence de 10 p. 100 de beurre de coco peut être indiquée par l'augmentation de l'indice de saturation et l'abaissement du point de fusion, mais que, s'il y a addition concomitante de mar-

garine, cette matière agissant sur les indices physiques et chimiques en sens inverse du coco, il devient à peu près impossible de déceler la fraude des beurres à 10 p. 100.

Sur les neuf premiers échantillons qui figurent au tableau précédent, les déterminations ont été faites immédiatement sur les acides gras, tandis que, ayant dû interrompre le travail, les acides gras des échantillons de 10 à 19 n'ont été examinés qu'au bout d'un mois. Durant ce laps de temps, par suite d'oxydation, de polymérisation et de formation de lactones, les propriétés de ces acides s'étaient modifiées au point de fournir des indices de saturation anormaux et qu'il a été impossible de les passer à l'oléoréfractomètre ; aussi, nous avons dû reprendre leur indice de saturation en les faisant bouillir au réfrigérant à reflux avec une solution alcaline titrée et en titrant, comme on le fait pour l'indice de saponification, l'alcali en excès.

Lorsqu'on n'opère pas sur des acides gras de préparation toute récente, il nous paraît sage de ne pas déterminer l'indice de saturation par neutralisation directe, mais d'opérer comme s'il s'agissait d'un indice de saponification, et cela pour se mettre à l'abri des erreurs qui peuvent résulter de la présence d'anhydrides dans les acides gras.

Les chiffres d'indice de saturation cités dans notre tableau sont afférents à des acides hydratés, et il y aurait lieu de les rapporter aux acides gras anhydres, en tenant compte de 3 à 4 p. 100 d'eau de cristallisation.

Séparation et dosage simultané de la baryte, de la strontiane et de la chaux,

Par M. LUCIEN ROBIN (1):

J'ai cherché à doser successivement les terres alcalino-terreuses (baryte, strontiane, chaux) en mettant en œuvre des méthodes simples et cependant capables de fournir des résultats satisfaisants.

Voici le mode opératoire que je propose :

Les substances à analyser étant traitées de telle sorte que les terres alcalino-terreuses se trouvent réunies en solution, sous forme de chlorures ou de nitrates, on opère ainsi qu'il suit :

Si la liqueur est acide, la rendre légèrement ammoniacale ; ajouter du sel ammoniac (2 pour 100 environ), bien exempt

(1) Travail présenté à l'Académie des sciences par M. Carnot.

d'acide sulfurique, et, après avoir acidifié légèrement par l'acide acétique, porter à ébullition, puis ajouter, dans le liquide bouillant, un excès notable d'une solution saturée de bichromate de potasse (la liqueur doit posséder une teinte rougeâtre); laisser bouillir pendant 5 minutes encore; faire refroidir sous un courant d'eau et recueillir le chromate de baryte sur un filtre taré; le laver, d'abord, avec une solution tiède à 0,5 pour 100 environ d'acétate d'ammoniaque légèrement alcalinisée par de l'ammoniaque, puis avec de l'eau alcoolisée (alcool à 95°, 10 parties; eau distillée, 90 parties); porter le filtre à l'étuve à 100-110 degrés pendant 2 heures au moins et peser le chromate de baryte pour calculer.

Le liquide débarrassé de la baryte est rendu ammoniacal, puis porté à l'ébullition; on introduit alors environ 3 à 4 p. 100 de sulfate d'ammoniaque cristallisé pur; on maintient à 100 degrés pendant un quart d'heure, en prenant soin de maintenir la liqueur un peu alcaline par l'addition d'ammoniaque; on laisse refroidir, et l'on recueille le sulfate de strontiane (la liqueur doit posséder une teinte jaune d'or); on lave avec de l'eau chaude renfermant à peu près 0,5 à 1 pour 100 de sulfate d'ammoniaque et rendue légèrement ammoniacale, puis avec l'eau alcoolisée à 10 pour 100; on sèche à l'étuve; on incinère, et l'on pèse le sulfate de strontiane.

Le filtratum est porté à 80 degrés environ, puis additionné d'oxalate d'ammoniaque, et, après agitation, abandonné au repos pendant une demi-heure; l'oxalate de chaux est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau chaude légèrement ammoniacale, séché, puis calciné, pour être transformé en carbonate ou en sulfate.

Nous avons pratiqué des dosages sur des liqueurs dont la teneur avait été déterminée par les méthodes les plus parfaites: dosage de la baryte à l'état de sulfate, dosage de la strontiane à l'état de carbonate, dosage de la chaux à l'état de sulfate, et ces divers dosages ont été faits sur des volumes croissants, 5, 10, 20 cc., étendus à 200 cc. à peu près, afin de contrôler si la concentration pouvait avoir quelque influence fâcheuse.

Enfin, nous avons, dans une dernière série de dosages, prélevé 80 cc. de la liqueur calcique, afin d'augmenter la teneur en chaux et de voir si, dans de telles conditions, cette dernière n'était pas entraînée d'une façon appréciable par le précipité de sulfate de strontiane.

Voici les résultats obtenus :

	Baryte	Strontiane	Chaux
5. cc. de liqueur renferment.....	0,0565	0,0368	0,0157
Chiffres fournis par la méthode exposée :			
sur 5 cc.....	0,0575	0,0353	0,0163
sur 10 cc.....	0,1162	0,0705	0,0310
sur 20 cc.....	0,2300	0,1432	0,0604
sur 20 cc. pour la baryte et la strontiane et sur 80 cc. pour la chaux. }	0,2287	0,1419	0,2580

On voit, par l'examen de ce tableau, que les teneurs trouvées ont augmenté presque mathématiquement et que, par conséquent, le procédé décrit fournit des résultats très satisfaisants, en un temps très court et sans difficulté opératoire.

Il est évident que cette méthode peut s'appliquer à la recherche et à la séparation qualitative des alcalis terreux, après leur précipitation en bloc par le carbonate d'ammoniaque et redissolution dans l'eau chlorhydrique.

Sur le choix d'un antiseptique destiné à conserver les échantillons de lait pour l'analyse,

Par M. LINDET.

Lorsque les services municipaux supposent qu'un produit alimentaire a été adultéré par la fraude, ils prélèvent sur ce produit deux échantillons, l'un destiné à l'analyse immédiate, l'autre réservé à la contre-expertise, si celle-ci est jugée nécessaire.

Les prélèvements de vin, de bière, de vinaigre, etc., s'exécutent sans aucune difficulté, le second échantillon pouvant attendre, sans se modifier, le moment où aura lieu la contre-expertise; mais les prélèvements de lait présentent plus d'incertitude, à cause de l'altérabilité de ce liquide. Le second échantillon, et quelquefois même le premier, arrivent caillés au laboratoire. Il y a donc lieu de se préoccuper de la conservation du second échantillon, tout au moins pendant dix ou quinze jours et quelquefois davantage. Nous avons cru devoir consulter, à ce sujet, les membres de la Commission internationale des analyses, ainsi que divers savants français et étrangers que nous savions s'occuper des questions laitières, et c'est sur les résultats de ce *referendum* que je m'appuie.

Le Laboratoire municipal de Paris a fait construire une glacière dans laquelle le lait est congelé à — 15 degrés. Ce mode de conservation est assurément le meilleur de tous ; mais il ne peut

être pratiqué partout, et il y a peu de villes où siège un tribunal qui puisse faire une pareille dépense. Pour les mêmes raisons, on ne saurait, dans tous les cas, conseiller la stérilisation des échantillons par la chaleur, et ce n'est que dans les grandes villes qu'on peut chauffer les échantillons à 85 degrés et refroidir ensuite à 0 degré (1).

Certains chimistes n'admettent pas qu'on ajoute au lait un antiseptique (2); on peut, dans ce cas, lorsqu'on reçoit le lait caillé, redissoudre le coagulum formé, par une addition d'un mélange de soude et d'ammoniaque. Ce procédé est difficile à pratiquer; de plus, il modifie profondément la composition du lait.

Parmi les antiseptiques proposés par mes correspondants, j'en retiendrai cinq: le bichlorure de mercure, le chloroforme, le thymol (3), l'aldéhyde formique à l'état de formol et le bichromate de potasse.

Le bichlorure de mercure conserve bien le lait, mais il a un double inconvénient: il est d'un prix élevé et il est toxique. Sans être pessimiste, on peut craindre que des échantillons de lait, ainsi conservés, ne soient bus, ou que la manipulation de bichlorure de mercure, dans la laiterie ou la crèmerie, ne puisse donner lieu à de dangereuses méprises. Pour éviter celles-ci, on peut colorer le bichlorure au moyen d'une couleur d'aniline (4).

Le chloroforme, à la dose de 1 p. 100, donne de mauvais résultats. Il peut, au début, arrêter le développement des bactéries lactiques et des tyrothrix, mais il n'agit plus lorsque les diastases coagulantes, c'est-à-dire les présures, se sont développées.

La formaldéhyde, dont 50 ou 60 gouttes suffisent pour conserver un litre de lait, est mieux appréciée (5); mais on lui reproche de présenter quelques difficultés au moment du dosage de la matière grasse par l'acido-butyromètre Gerber (6). L'emploi de la formaldéhyde présente un autre inconvénient: les fraudeurs mettent souvent dans leurs laits, pour en assurer la conservation, une petite quantité de formol; en sorte que l'expert, qui reçoit un échantillon formolé par le service des prélèvements, ne peut savoir si le lait en contenait antérieurement. Lorsque

(1) Communication du Dr Ritter von Grueber (Allemagne).

(2) Communication de M. Thorpe (Londres) et de M. Aubin (Paris).

(3) Communication du Dr Christomanos (Athènes).

(4) Communication du Dr Wiley (Etats-Unis).

(5) Communications du Dr Lam (Amsterdam), de M. de Freudenreich (Berne), de M. Wiley (Etats-Unis), du Dr Theunis (Louvain), de M. Cousin (Neufchâtel-en-Braye), de M. Martin (Mamirolle), etc.

(6) Communication du Dr Leo Liebermann (Budapest).

le lait n'est soupçonné que de mouillage, le fait a peu d'importance; mais il en a, au contraire, une très grande, si l'on a quelque raison de présumer que le lait n'est pas suffisamment frais et qu'il a été conservé par un antiseptique.

Cet inconvénient a perdu, il est vrai, l'importance qu'on y attachait autrefois, depuis que MM. Marion et Manget ont montré qu'il suffit de saupoudrer la surface d'un lait formolé avec du diamidophénol, pour voir apparaître, au bout de quelques minutes, une coloration jaune facile à distinguer de la coloration saumon que ce produit donne avec un lait non additionné de formaldéhyde. J'ai constaté que cette réaction accuse, même au bout de 15 heures, un minimum d'une goutte de formol dans un litre de lait. L'expert aura donc la possibilité, avant de conserver l'échantillon à l'aide du formol, de s'assurer qu'il n'en contient pas au moment où il le reçoit.

Un certain nombre de personnes dont j'ai demandé l'avis ont préconisé l'usage du bichromate de potasse (1), employé à la dose de 0 gr. 5 à 1 gr. par litre. Celui-ci offre le même inconvénient que celui dont nous venons de parler, le bichromate étant employé comme antiseptique et comme colorant dans les laits écrémés, devenus trop blancs; mais il est facile également, pour celui qui fait le prélèvement, d'avoir sur lui un petit flacon de nitrate d'argent; s'il soupçonne que le lait a été additionné de bichromate, il peut le constater immédiatement par la formation du chromate d'argent. Je me suis assuré qu'on peut ainsi déceler la présence de 0 gr. 020 de bichromate dans un litre de lait.

La conservation des échantillons, soit au moyen du formol, soit au moyen du bichromate de potasse est chose simple sous les réserves que je viens d'indiquer, et je propose, pour la conservation des échantillons de lait destinés à l'analyse, soit le bichromate de potasse à la dose de 0 gr. 50 par litre, soit le formol à la dose de 60 gouttes par litre. Si l'expert constate la présence, dans le lait frais, de l'une de ces deux substances, il devra faire usage de l'autre.

(1) Communications du Dr Fresenius (Wiesbaden), du Dr Hoft (Kiel), du Dr Leo Liebermann (Budapest), du Dr Theunis (Louvain), de M. Vincente de Laffitte (Madrid), de M. Ferreira da Silva (Porto), du Dr Lam (Amsterdam), de M. Wiley (Etats-Unis), de MM. Villiers, Magnier de la Source, Rocques, etc. (Paris).

Albumines,

Par M. A. BELLOCQ.

Blanc d'œuf. — On sait que les cendres du blanc d'œuf se composent de chlorures, de carbonates, de phosphates et de sulfates. Les bases sont les grandes bases ambantes, soude et potasse, chaux et magnésie. On y trouve aussi de la silice et du fer.

S'il est difficile de concevoir, dans la masse albumineuse, la silice et le fer autrement qu'en combinaison organique, il n'en est pas de même des sels qui, au moins en partie, passent pour figurer à l'état de liberté minérale.

Afin de vérifier cette idée, il importe d'avoir des solutions de blanc d'œuf maniabiles, homogènes et claires. La filtration au papier, par des moyens connus, est impossible, et la filtration au linge ne saurait convenir ; l'addition volontaire ou accidentelle d'un agent chimique doit être évitée avec le plus grand soin, sous peine d'altérer ou de détruire, si elles existent, la ou les deux molécules géantes, surtout dans les assises instables, carbonatées.

Dans cette première série d'expériences, j'indiquerai une manière d'obtenir des solutions de blanc d'œuf se prêtant à la recherche des sels par les réactifs classiques.

Au sommet de la partie la plus volumineuse de l'œuf, je pratique une petite ouverture au moyen d'un poinçon, et je constate, à l'exiguïté de la cavité dite chambre à air et à la ténuité de la pellicule de fond, que l'œuf est du jour. J'élargis l'ouverture sur un diamètre de 10 à 15 millimètres et je verse le blanc dans un entonnoir à robinet ; le jaune reste dans la coquille. J'écoule ensuite dans un flacon à fond large et plat, en faisant vivement jouer le robinet en avant et en arrière, de façon à hacher aussi finement que possible le tissu albumineux ; les chalazes sont rejetées à leur passage. J'ajoute deux volumes d'eau pure et j'opère le mélange, doucement et sans secousses, en imprimant au flacon un mouvement circulaire et horizontal, ne provoquant pas de mousse, qui ne doit en rien ressembler au battage.

A mesure que se fait le mélange, des lambeaux membraneux, très blancs, apparaissent confusément, d'abord en liqueur trouble, puis enfin très distincts, très libres en liqueur claire ou à peine opalescente. Au repos, ces lambeaux tombent au fond du flacon, où ils s'agglutinent en un caillot subélastique qui ne manque pas de rappeler la fibrine. La décantation est des plus faciles.

La solution claire est coagulée par la chaleur, quels que soient les tours de mains que j'aie pu employer. Elle ne se colore pas par addition de phénolphtaléine et donne par l'oxalate de potasse un trouble qui se résout en un dépôt pulvérulent; au microscope, l'oxalate de chaux s'avère en granulations réfringentes et aussi en ses formes caractéristiques. Je surprends ainsi l'acide carbonique, vecteur de carbonate de chaux, celui-ci allant fortifier la coquille ou plutôt sa membrane, et, laissant l'œuf frais, incomplet, je passe à l'œuf que j'appellerai œuf rassis.

Après deux ou trois jours de repos en position normale (je ne précise pas mieux ce temps qui varie d'après les saisons), je trouve sous le poinçon la cavité plus grande, avec une pellicule plus ferme, et j'opère comme ci-dessus.

La solution colore énergiquement la phénolphtaléine et ne précipite pas par l'oxalate de potasse. Elle se montre indifférente au chlorure de baryum et à la solution magnésienne, tandis que les plus petites traces de sulfate ou de phosphate ajoutées à l'eau de dilution s'accusent, pour le sulfate, par un dépôt poussiéreux, amorphe, et pour le phosphate, par des cristaux bien connus de phosphate ammoniaco-magnésien.

Je viens de dire que le blanc d'œuf, acide dans l'œuf frais, est alcalin dans l'œuf rassis; si, au lieu d'eau pure, j'opère la solution avec de l'eau additionnée de phénolphtaléine, je remarque que les lambeaux ne participent pas à la coloration rose; bien plus, la préparation, abandonnée au repos, sous une couche d'éther de pétrole, dans un flacon bien bouché, se décolore graduellement, et cette décoloration s'effectue de bas en haut, du caillot à la surface.

Cette partie insoluble du blanc d'œuf est donc de réaction acide et génératrice d'acidité probablement de nature carbonique. Elle est presque entièrement soluble dans les sels alcalins, notamment dans l'oxalate de potasse. Sa proportion est de 3 p. 100.

Quitte à revenir, dans la suite, sur les autres faits signalés dans cette étude, je ferai ressortir ici l'importance du rôle de l'acide carbonique et je retiendrai que les phosphates, les sulfates et la chaux des cendres ne répondent pas à leurs réactifs dans le blanc d'œuf.

Que faut-il penser des chlorures et des carbonates alcalins ?

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Nouvelle méthode très sensible pour la recherche de très faibles proportions d'arsenic. — M. ARMAND GAUTIER (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* des 20 et 27 juillet 1903). — M. Armand Gautier a fait connaître une méthode très sensible pour la recherche de très faibles proportions d'arsenic, laquelle permet de retrouver 1 millième de milligr. d'arsenic ajouté à 100 ou 150 gr. de matière organique animale ou végétale (1) ; mais cette méthode est d'une application délicate ; d'autre part, elle nécessite l'emploi de diverses substances (eau distillée, AzO^3H , SO^4H^2 , hydrogène sulfuré, ammoniacque, acide sulfureux et bisulfites, zinc, etc.), et l'on pouvait se demander si quelques-uns de ces réactifs ne contiennent pas des traces d'arsenic. M. Gautier a constaté que, malgré la purification de ces réactifs, la quantité totale d'arsenic introduite par eux dans 100 gr. de muscle ou de jaune d'œuf varie de $1/2$ à $3/4$ de millième de milligr.

Enfin, cette méthode n'est pas applicable aux cas où il s'agit de rechercher l'arsenic dans les substances riches en chlorures solubles, telles que l'eau de mer, les eaux minérales chlorurées, la viande salée, ou dans les solutions trop riches en fer, parce que l'arsenic est perdu, soit à l'état de chlorure qui échappe même à l'eau alcalinisée, soit à l'état de sulfo-arséniure de fer.

La nouvelle méthode que signale M. Gautier est très simple et très précise ; elle est basée sur la propriété que possède le fer, en s'oxydant et en se précipitant, d'entraîner avec lui l'arsenic à côté duquel il se trouve ; 1 millième de milligr. d'arsenic, ajouté sous forme d'arsénite ou d'arséniate dans un litre d'eau pure ou chargée de sel marin ou d'autres sels, est entièrement enlevé par le fer.

M. Gautier prépare son réactif de la façon suivante : 100 gr. de sulfate ferreux commercial sont dissous dans 500 gr. d'eau distillée additionnée de 25 gr. de SO^4H^2 pur ; on traite cette solution par l'hydrogène sulfuré ; on fait bouillir ; on filtre et l'on oxyde à chaud le sel ferreux par 28 gr. d' AzO^3H exempt d'arsenic ; on ajoute à la solution de l'ammoniacque exempte d'arsenic, de manière à précipiter l'hydrate ferrique ; on lave, et l'on redissout à froid cet hydrate dans SO^4H^2 pur dilué ; ce sulfate ferrique contient des traces sensibles d'arsenic, qu'on enlève avec de la grenaille de zinc pur et en portant à l'ébullition dans le vide ; on oxyde de nouveau le sel à l'aide d'un peu de SO^4H^2 et d' AzO^3H , et l'on précipite l'hydrate ferrique par un léger

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1900, p. 60.

excès d'ammoniaque, qui redissout l'oxyde de zinc ; on lave et l'on ajoute à l'hydrate ferrique SO^4H^2 pur dilué et froid ; 100 cc. de ce réactif, contenant 30 gr. de Fe^2O^3 par litre, ont donné à M. Gautier un anneau correspondant à $1/2$ millième de milligr. d'arsenic.

Si l'on prend 2 litres d'eau distillée, qu'on les évapore en présence de 40 gr. d' AzO^3H et 10 gr. de SO^4H^2 sensiblement exempts d'arsenic, que, après avoir chauffé jusqu'à formation de vapeurs sulfuriques, on étende d'eau et qu'on verse dans l'appareil de Marsh, on obtient :

Eau distillée dans un alambic de cuivre étamé. — 7 dix millièmes de milligr. d'arsenic par litre ;

Eau distillée dans une cornue de verre, après addition de carbonate de soude. — 11 dix millièmes de milligr. d'arsenic par litre.

Un litre de cette eau, si faiblement arsenicale, est porté à l'ébullition, après addition de 5 cc. du réactif ferrique ci-dessus indiqué ; après refroidissement, on sature par quelques gouttes d'ammoniaque pure, et, après une ébullition de quelques instants, on filtre ; la liqueur filtrée, évaporée en présence de AzO^3H et de SO^4H^2 , est chauffée jusqu'au départ d' AzO^3H , puis étendue d'eau et versée dans l'appareil de Marsh. Elle ne donne plus trace d'arsenic.

A 2 litres de cette eau ainsi privée d'arsenic, on ajoute 2 millièmes de milligr. d'arsenic, sous forme d'arsénite de soude, puis 5 cc. de réactif ferrique ; on porte à l'ébullition ; on alcalinise par quelques gouttes d'ammoniaque ; on recueille le précipité, qu'on redissout dans un léger excès de SO^4H^2 ; le sulfate ainsi formé est versé dans l'appareil de Marsh, et l'on retrouve intégralement les 2 millièmes de milligr. d'arsenic ajoutés à l'eau, qui avaient été entraînés par le fer.

Le dosage de traces d'arsenic dans l'eau pure ou additionnée de sel marin, de sulfate de potasse, de nitrate de potasse, de chlorate de potasse, se fait avec la même précision par cette nouvelle méthode, qui permet de retirer facilement l'arsenic des eaux de mer, du sel marin, des eaux minérales et des sels usuels, des acides et des bases, etc., avec exactitude et rapidité. Il faut seulement, s'il s'agit d'acides, de sels acides ou d'alcalis, les saturer préalablement. Pour les gaz sulfureux, sulfhydrique, etc., on les oxyde par barbotement avec AzO^3H chaud, et l'on dose ensuite l'arsenic comme il est dit ci-dessus.

M. Gautier a constaté que l'arsenic existe dans l'eau distillée la plus pure, dans l'ammoniaque la plus pure, dans AzO^3H le plus purifié, dans le nitrate de potasse pur, dans le bicarbonate de soude pur, dans HCl pur, dans le chlorate de potasse fondu, dans le sel marin fondu au rouge, dans l'hydrogène

sulfuré lavé provenant du sulfure de fer et de HCl, dans l'acide sulfureux, dans les bisulfites, etc.

M. Gautier a trouvé dans l'eau de mer, puisée à 30 mètres des côtes de Bretagne et à 5 mètres de profondeur, 1/100 de milligr. d'arsenic par litre, existant sous forme d'arsenic minéral et d'arsenic organique.

Dans l'eau de l'Atlantique, au voisinage des Açores, à une profondeur de 5,943 mètres, la quantité trouvée a été de 8/100 de milligr. par litre, ce qui permet de penser que, dans les parages volcaniques, l'arsenic abonde surtout dans les grands fonds.

Dans l'eau de source salée, qui existe à Misserey, près de Besançon, l'arsenic existait, comme dans l'eau de la Manche, à la dose de 1/100 de milligr. par litre.

Le sel gemme, le sel marin contiennent également de l'arsenic; 1 kilo de sel blanc en renferme de 1/100 à 3/100 de milligr. ; le sel de cuisine en contient davantage (45/100 de milligr. par kilo).

M. Gautier a eu la curiosité de chercher l'arsenic dans les eaux minérales; il en a trouvé, dans les eaux de Vichy (Grande-Grille, Hôpital. Célestins, Puits-Chomel, Hauterive), des quantités variant de 12/100 à 31/100 de milligr. par litre.

En ce qui concerne l'application de cette méthode à la recherche de l'arsenic dans les matières organiques végétales ou animales, on commence par détruire ces matières par le mélange nitro-sulfurique; on reprend le charbon azoté par l'eau bouillante; on filtre; après refroidissement, on neutralise, et l'on ajoute le réactif ferrique tant qu'il ne marque pas au ferrocyanure; le précipité qui se forme à froid, dans ces conditions, n'entraîne pas d'arsenic; on filtre; on ajoute 5 cc. de réactif ferrique, et l'on porte à l'ébullition; on neutralise par l'ammoniaque; on filtre; on redissout le précipité à l'aide d'un mélange d' AzO^3H et de SO^4H^2 purs; on chauffe tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses; on étend d'eau, et l'on verse dans l'appareil de Marsh.

Dosage volumétrique du vanadium dans les produits métallurgiques. — M. E. CAMPAGNE (*Comptes rendus* d'octobre 1903, p. 570). — La méthode de l'auteur repose sur les deux réactions suivantes: 1° l'éther chargé d'HCl dissout les sels ferriques, sans dissoudre les oxychlorures de vanadium; 2° l'oxychlorure VOCl^3 est réduit en VOCl^2 par ébullition avec HCl. En transformant les chlorures en sulfate, on obtient le sulfate de divanadyle, qui est bleu et qui se transforme, par oxydation, en sulfate vanadique par le permanganate de potasse.

Voici le mode opératoire suivi:

S'il s'agit d'un acier, on attaque 5 gr. de métal par 60 cc.

d' AzO^3H de densité 1,20, qu'on ajoute par petites portions ; l'attaque est terminée à une douce chaleur ; la liqueur est évaporée au bain de sable et chauffée fortement pour transformer les nitrates en oxydes, qu'on dissout dans 50 cc. d' HCl pur et concentré ; la liqueur est traitée par l'éther, qui dissout la presque totalité du fer ; la liqueur épuisée est maintenue à une douce température, pour chasser l'éther dissous, puis concentrée à faible volume ; le résidu est additionné de 50 cc. d' HCl concentré et évaporé à nouveau ; cette opération a pour but de transformer VOCl^3 en VOCl^2 ; l'ébullition en présence d'un excès d' HCl doit être répétée trois fois ; on ajoute 3 cc. de SO^4H^2 pur au résidu de la dernière évaporation, et l'on chauffe jusqu'à apparition de fumées blanches ; après refroidissement, on dissout le résultat de l'attaque dans 250 à 300 cc. d'eau chaude ; la solution obtenue est plus ou moins colorée en bleu, suivant la teneur en vanadium ; elle tient la silice en suspension ; si celle-ci est en quantité notable, il est bon de filtrer.

On titre alors par le permanganate de potasse vers 60 degrés, jusqu'à persistance de la coloration rose ; la solution de permanganate renferme environ 1 gr. de sel par litre et est titrée au moyen d'une solution de vanadate de soude obtenue en partant d'un poids connu d'anhydride vanadique pur ; la réduction du vanadate peut être réalisée par HCl ou par l'acide sulfureux.

Dans les ferrovanadiums, si la teneur de métal rare dépasse 25 p. 100, on peut se dispenser d'éliminer le fer ; après le titrage, la liqueur passée à l'hydrogène sulfurée peut être utilisée pour le titrage du fer.

Dans les cuprovanadiums, le cuivre est dosé électrolytiquement ; la liqueur résiduelle est évaporée et traitée par AzO^3H comme il a été dit plus haut.

Le chrome serait compté comme vanadium, s'il existait en solution. L'auteur se propose de publier ultérieurement la méthode de dosage volumétrique du chrome et du vanadium coexistant dans une solution.

L. L.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du soufre par l'eau oxygénée. — M. J. PETERSEN (*Zeit. f. analytische Chemie*, 1903, p. 406). — A. Classen et O. Bauer ont montré que le peroxyde d'hydrogène est un oxydant excellent pour transformer en sulfates les sulfures alcalins. S. Eliasberg avait essayé d'appliquer cette réaction à une méthode volumétrique et montré que l'hyposulfite et le tétrathionate de sodium sont également transformés en sulfates par l'eau oxygé-

née agissant en solution alcaline. L'auteur met à profit ces réactions pour doser le soufre dans la poudre en traitant préalablement celle-ci à l'ébullition par un alcali ; dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cc., on introduit environ 0 gr. 50 de poudre avec 40 cc. de lessive de soude à 2 p. 100, et l'on fait bouillir pendant environ 20 minutes ; après refroidissement, on ajoute 50 cc. de peroxyde d'hydrogène chimiquement pur (solution à 3 p. 100), et l'on fait bouillir pendant 5 minutes ; on acidifie ensuite par HCl ; on fait bouillir de nouveau ; on filtre et on lave. Tout le soufre est passé en solution à l'état de sulfate ; on le dose comme d'habitude par précipitation au moyen du chlorure de baryum. Pour obtenir des résultats plus exacts, il convient d'évaporer la solution provenant de l'oxydation, afin de chasser AzO^3H provenant du nitrate de potasse.

Le même procédé peut servir pour doser le soufre dans certains composés organiques. La substance est dissoute dans 100 cc. d'eau, puis on ajoute environ 10 cc. de lessive de soude à 8 p. 100 et 50 cc. de la solution de peroxyde à 3 p. 100 ; l'oxydation se fait également bien en solution alcoolique pour les substances insolubles dans l'eau ; on prend alors 80 cc. d'alcool à 96°, 10 cc. de lessive à 8 p. 100, 5 cc. d'eau et 5 cc. de peroxyde à 3 p. 100 ; la réaction donne souvent lieu à un fort dégagement de chaleur, et, dans ce cas, on opère en solution plus diluée ; finalement, on évapore l'alcool au bain-marie ; on reprend par l'eau et HCl, et l'on dose SO^4H^2 .

Cette méthode a été appliquée avec succès par l'auteur au dosage du soufre dans les composés suivants : sulfo-urée, allyl-sulfo-urée, thiocarbanilide, xanthogénate de potassium, dioxanthogène, sulfocyanure de potassium, sulfocyanure de phényle, acide iso-persulfocyanique ; la méthode peut également servir à doser le sulfure de carbone, mais, lorsqu'on opère sur le sulfure lui-même, il faut observer des précautions spéciales pour éviter les pertes qui se produisent très facilement par volatilisation.

La méthode au peroxyde d'hydrogène ne donne pas de résultats exacts avec les corps suivants, soit parce qu'il ne se produit pas de réaction, soit parce que celle-ci se limite à certains groupes : thiophène, sulfure d'éthyle, thiophénol, sulfocyanure d'éthyle et myronate de potassium.

Comme annexe à la précédente note, l'auteur indique qu'on peut doser le soufre dans la poudre en le dissolvant dans le sulfite de sodium et évaluant l'hyposulfite formé ; on ne peut faire le titrage directement ; il faut séparer le sulfite par précipitation à l'état de sel de strontium. Pour 0 gr. 5 à 0 gr. 8 de poudre, on prend 4 gr. de sulfite de sodium cristallisé ; on fait bouillir pendant 10 à 15 minutes ; on ajoute du nitrate de strontium à la solution et on laisse reposer plusieurs heures ; on filtre et on lave avec 300 cc. d'eau froide, quantité suffisante pour entraîner tout

l'hyposulfite. Comme le sulfite de strontium n'est pas absolument insoluble, il y a lieu de faire un essai à blanc, pour apprécier le volume de liqueur d'iode qui sera, de ce fait, employé en excès ; pour 300 cc. d'eau, l'auteur a trouvé 0 cc. 4 de liqueur d'iode N/10.

E. S.

Dosage du manganèse à l'état de sulfure. — MM. H. RAAB et L. WESSELY (*Zeits. f. analytische Chemie*, 1903, p. 433). — L'analyse peut, en faisant varier la température de précipitation ou les quantités de sulfure d'ammonium et d'ammoniaque, obtenir le sulfure de manganèse soit à l'état de sulfure hydraté volumineux, rouge chair, soit à l'état de sulfure anhydre, lourd et vert. De ces deux modes de précipitation, on choisit tantôt l'un, tantôt l'autre, car ils ont tous deux des inconvénients. Le sulfure rose doit être déposé assez longtemps ; il filtre lentement et souvent trouble, et parfois le filtratum donne encore la réaction du manganèse avec le brome ; cette forme de précipité est, par contre, facile à enlever du filtre. Le sulfure vert, qui ne présente pas ces inconvénients, a celui d'adhérer fortement au filtre lorsqu'on ne le dessèche pas très lentement et prudemment.

Lorsqu'on précipite les solutions de sels de manganèse à l'état de sulfure rose au-dessous du point d'ébullition et qu'en présence d'une quantité notable d'ammoniaque on transforme ce précipité en sulfure vert, en le chauffant un peu au bain-marie bouillant, le nouveau précipité (qui contient souvent un produit intermédiaire vert sale) réunit en général les avantages des modifications rose et verte, mais parfois il peut encore adhérer au filtre ; on tourne la difficulté en remplissant avec de l'alcool le filtre sur lequel on a réuni et lavé entièrement, par le sulfure d'ammonium dilué, le sulfure vert de manganèse ; après une dessiccation de une à deux heures, le précipité se détache en grosses écailles, et il a souvent un poids constant dès la première calcination.

E. S.

Nouvelle pissette. — M. E. WEISKOPF (*Chem. Zeit.*, 1902, p. 876). — Pour obvier aux inconvénients des pissettes ordinaires, M. Weiskopf a imaginé une pissette, dans laquelle on n'a point à craindre les brusques jets d'air ou d'eau.

Le tube recourbé *a* (fig. 1) est relié au moyen d'une petite allonge de verre au robinet *c* servant de tube de sortie ; des petites bagues en caoutchouc *r, r*, assurent la fermeture et permettent de faire tourner le robinet autour de *b* servant d'axe pour l'amener dans la position voulue ; un caoutchouc *n* tient la clef du robinet dans son enveloppe ; le tube d'entrée d'air *o* est muni d'une soupape de Bunsen ordinaire ; le robinet *p* est ouvert à

volonté avec le pouce de la main qui tient la pissette, pendant qu'avec l'index de la même main, on dirige le robinet *c* dans la

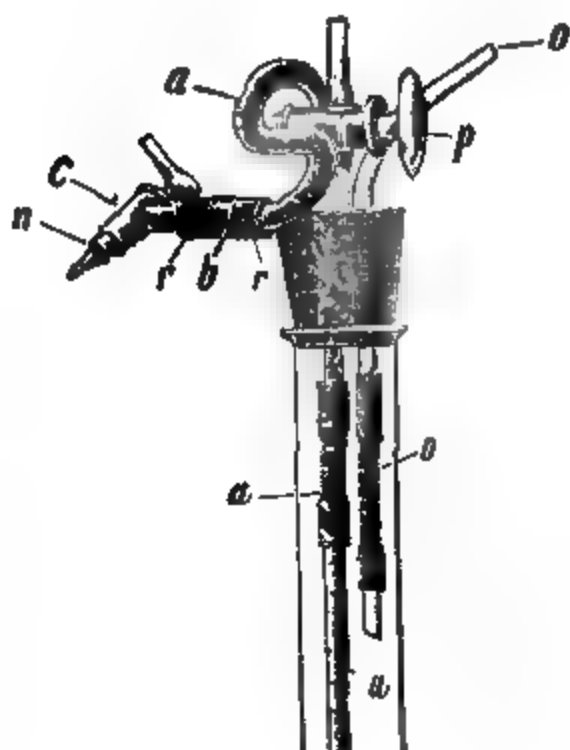


Fig. 1.

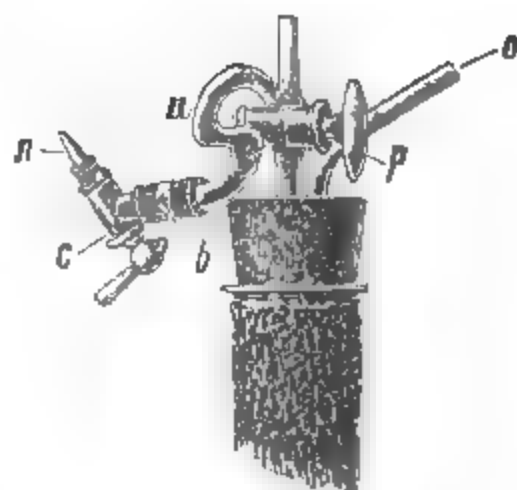


Fig. 2.

position voulue, ce qui est des plus facile, surtout lorsqu'il est bien graissé.

La figure 2 montre la position de la pissette quand on veut faire tomber sur un filtre un précipité contenu dans un bécher.

Pour faire fonctionner l'appareil, on opère de la manière suivante : on ferme le robinet *p*, puis on souffle fortement par *o* ; le tube *a* et le robinet *c* se remplissent ; on ferme *c* ; la pissette peut alors servir. Si l'on ouvre *c*, on obtient un jet d'eau régulier et assez fort, qui permet de laver tous les précipités. Quand on veut arrêter le fonctionnement de la pissette, on ferme *c*, puis on ouvre *p* ; la pression cesse et la pissette ne fonctionne plus. L'action est beaucoup plus persistante et plus forte avec de l'eau chaude.

Pissette pour analyse quantitative. — M. W. KOHRS (*Chem. Zeit.*, 1902, p. 556). — On sait que, dans les pissettes ordinaires, lorsqu'on commence à souffler, l'air restant dans le tube effilé est projeté avec violence et le jet d'eau arrive avec trop de force sur le filtre. Pour éviter cet inconvénient, on est obligé de faire fonctionner la pissette avant de commencer le lavage.

La pissette imaginée par M. Kohrs est construite de façon que l'eau remplisse entièrement le tube effilé, ce qui permet d'éviter l'inconvénient ci-dessus.

La figure 1 montre : le tube A, par lequel on souffle et qui

est muni d'une soupape de Bunsen ; le tube d'échappement B, avec son dispositif spécial. La soupape C sert à interrompre le jet d'eau. Comme cette soupape ferme d'elle-même, elle ne convient pas lorsqu'on emploie de l'eau chaude ; on enlève dans ce cas le morceau de verre faisant fermeture, et l'on ferme avec le doigt l'ouverture laissée ainsi libre.

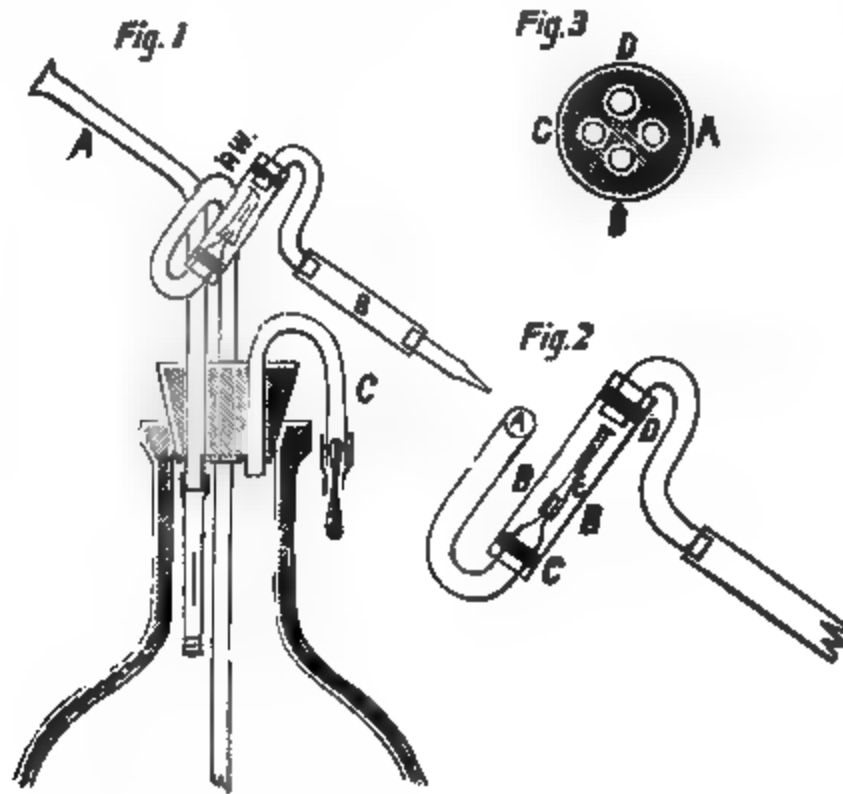


Fig. 1. — Coupe de la pissette.

Fig. 2. — Dispositif pour empêcher le retour de l'eau dans la pissette.

Fig. 3. — Coupe du bouchon fermant la pissette.

La figure 2 représente le dispositif qui empêche le retour de l'eau. Le tube A est celui qui est représenté en RW dans la figure 1 ; ce tube est coudé et se termine par une partie effilée, munie d'une soupape de Bunsen, E, faite d'un morceau de tube de caoutchouc à parois peu épaisses. Le tout est enveloppé d'un tube B, dont le diamètre est tel qu'on puisse introduire entre lui et les tubes intérieurs des bagues en caoutchouc C, D. La soupape de Bunsen a pour but d'empêcher le retour de l'eau. On peut, en outre, diriger le jet d'eau de haut en bas ou de bas en haut par simple rotation autour du tube C.

La figure 3 montre la coupe du bouchon qui sert à fermer la pissette précédente, munie d'un tube pour verser l'eau et qui porte quatre trous que l'on munit des tubes suivants : A, tube d'échappement ; B, tube à soupape ; C, tube pour souffler ; D, tube coudé auquel est fixée une fermeture en caoutchouc qu'on peut enlever lorsqu'on veut verser de l'eau avec la pissette.

Détermination de la valeur boulangère des farines.— M. A. MAURIZIO (*Biedermanns Centralblatt*, 1903, p. 409). — Jusqu'à présent, pour apprécier la valeur boulangère d'une farine, on avait recours à l'un des trois moyens suivants : 1° dosage du gluten et détermination de sa dilatabilité ; 2° dosage des éléments chimiques composant le gluten et fixation du rapport qui existe entre leurs quantités respectives ; 3° exécution d'un essai pratique par un boulanger, examen et détermination du volume du pain au laboratoire. L'essai à l'aleuromètre de Boland a été l'objet de nombreuses critiques : Kreusler trouve qu'il n'est exact ni en principe, ni dans son application ; Maercker donne la préférence à un essai de panification en grand et conclut, de ses recherches sur différentes variétés de farine, que, ni la teneur absolue en gluten, ni la dilatation de celui-ci ne sont en relation directe et régulière avec la valeur boulangère. Heinrich et W. Meyer ont construit un appareil qui a, sur celui de Boland, l'avantage de ne pas faire de pression sur le gluten qui se dilate ; ils ont aussi conclu qu'il n'existe pas de rapport constant entre la valeur boulangère et la teneur en gluten et que, pour obtenir un bon critérium sur la valeur d'une farine, il faut, outre le dosage du gluten, recourir à un essai pratique. Liebermann a repris récemment la question, mais sans plus de succès ; il déterminait la dilatation à 170 degrés du gluten plongé dans un bain d'huile.

MM. Robine et Fleurent se sont adressés aux méthodes chimiques ; le premier utilisait un aréomètre qui s'enfonçait plus ou moins dans le liquide obtenu en pétrissant la farine avec de l'acide acétique dilué ; on n'obtenait ainsi qu'une indication sur la teneur en substance azotée soluble dans l'acide acétique, de la farine normale ou altérée. Fleurent dose la gliadine et la gluténine et en établit le rapport ; mais il ne donne aucune indication sur le volume du pain que fournissent les farines dont le gluten a la composition : 75 gliadine et 25 gluténine. Des essais de panification ont donné, avec des farines dont le gluten avait 60 à 69 p. 100 de gliadine un volume de pain supérieur à celui des farines qui indiquaient 50 à 56 p. 100 de gliadine.

L'auteur parle ensuite des appareils destinés à faire les essais pratiques de panification ; il cite les résultats donnés par différents procédés appliqués à l'essai d'une même farine ; ces résultats ne sont guère concordants en ce qui concerne le volume du pain obtenu ; du reste, ces essais de panification sont faussés par la levure, dont le pouvoir fermentaire n'est jamais le même. On ne peut tirer, de ces essais de laboratoire, des conclusions sur la valeur boulangère d'une farine, mais on peut cependant reconnaître les farines nettement inférieures pour la boulangerie.

On s'est également adressé au poids spécifique du pain pour avoir un moyen d'apprécier la farine. Prausnitz a trouvé, pour le

pain de farines de qualité moyenne : froment 0,387 ; seigle 0,585 ; mélange de ces deux farines de 0,435 à 0,581. Lehmann avait aussi attiré l'attention sur cette détermination, effectuée sur le pain poreux ; il enlevait du pain, au moyen d'un emporte pièce en laiton de capacité connue, un cylindre de pain qu'il pesait ; il a trouvé, pour la mie poreuse : pain de blé 0,37 ; pain de seigle 0,41 ; pain noir 0,71 ; pumpernickel 1,0 : ces procédés ne s'appliquent qu'aux pains de volume assez considérable. L'auteur a appliqué cette méthode aux petits pains, et il conclut qu'on peut établir la classification suivante : la farine de froment de première qualité donne un pain dont le poids spécifique varie de 0,23 à 0,28 ; la qualité moyenne donne jusqu'à 0,35 et l'inférieure 0,46. On peut, d'après M. Maurizio, reconnaître les blés médiocres d'après le poids spécifique du pain qu'ils donnent. E S.

Essai de l'éther anesthésique. — M. WILLY WOBBE (*Apotheker Zeit. Rep.*, 1903, p. 458, 465 et 487). — A 15 degrés, la densité de l'éther anesthésique varie de 0,718 à 0,720. Son point d'ébullition ne doit pas être inférieur à 34 degrés, ni supérieur à 35 degrés.

Évaporé dans une capsule, il ne doit pas laisser de résidu, ni d'odeur.

Pour rechercher la présence de l'eau, on se sert de plusieurs substances : du tannin desséché à 110 degrés, qui s'attache aux parois du flacon, si l'éther contenu dans ce flacon contient de l'eau ; du sulfate de cuivre desséché, qui devient bleu ; de la benzine et du sulfure de carbone, qui donnent un trouble ; d'un papier imprégné d'une solution de chlorure de cobalt et desséché, qui passe du bleu au rose avec un éther contenant seulement 0,50 p. 100 d'eau.

Pour rechercher la présence de l'alcool, on agite l'éther avec de l'eau ; on décante ; on ajoute à la solution aqueuse quelques gouttes d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium et un peu de lessive des savonniers ; il se produit de l'iodoforme, si l'éther contenait de l'alcool.

L'aldéhyde ou l'alcool amylique sont caractérisés par le réactif de Nessler ; l'aldéhyde peut encore être caractérisée en agitant l'éther avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent, puis en ajoutant une solution aqueuse de soude caustique ; il se produit une réaction en présence de l'aldéhyde.

La présence de l'eau oxygénée ou du peroxyde d'éthyle est constatée en agitant 20 cc. d'éther avec 5 cc. d'un réactif composé de volumes égaux d'une solution d'iodure de potassium à 50 p. 100 et d'une solution de phénolphtaléine à 1 p. 100 ; le mélange rougit.

La réaction suivante permet aussi de rechercher la présence de l'eau oxygénée, et elle ne se produit pas avec le peroxyde

d'éthyle : on prend une solution étendue et récemment préparée de ferricyanure de potassium et de perchlorure de fer ; l'eau oxygénée forme du bleu de Prusse. Cette réaction est sensible, même si l'éther renferme seulement un millionième d'eau oxygénée.

On reconnaît la présence des acides sulfurique, sulfureux ou acétique en laissant évaporer 20 cc. d'éther additionné de quelques gouttes d'eau ; le résidu aqueux ne doit pas rougir le tournesol.

BIBLIOGRAPHIE

Précis d'analyse chimique qualitative, par E. BARRAL, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon. 1 volume de 496 pages, avec 144 figures (J.-B. Baillière et fils, éditeurs, 19, rue Hautefeuille, Paris). — Prix : 7 francs. — En écrivant ce précis, M. Barral s'est proposé de faciliter l'étude de l'analyse chimique qualitative, en simplifiant les méthodes d'investigation, pour permettre de résoudre les problèmes d'analyse les plus fréquents.

Il est divisé en quatre parties, dont la première est consacrée aux *opérations*.

Dans la deuxième partie, l'auteur donne la composition, la préparation et les principaux usages des *réactifs*.

Il a donné surtout une grande importance aux *réactions*, qui forment la troisième partie : une disposition ingénieuse des caractères typographiques facilite beaucoup la recherche des éléments et les vérifications à faire une fois l'analyse terminée, et met en évidence, pour chacun de ces éléments, les réactions et les caractères importants (solubilité, couleur, etc.).

Aux réactions des métaux et des acides, l'auteur a ajouté les caractères analytiques des principaux corps minéraux ou organiques employés en médecine et en pharmacie, dans les arts et dans l'industrie. Des chapitres étendus sont consacrés aux alcaloïdes et aux médicaments nouveaux.

La quatrième partie est consacrée à la *recherche systématique des éléments ou composés minéraux*.

L'auteur a donné les méthodes générales qui conviennent aussi bien à une analyse simple qu'aux cas plus composés.

Ce *Precis d'analyse chimique qualitative* sera suivi de deux autres volumes, dont l'un sera consacré à l'analyse chimique quantitative, l'autre à l'analyse chimique biologique. Leur ensemble formera un traité complet d'analyse chimique.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Distinctions honorifiques. — Nous apprenons que M. X. Rocques, secrétaire de la rédaction des *Annales de chimie analytique* vient de recevoir de la Société nationale d'Agriculture de France une médaille d'or pour l'ensemble de ses travaux sur l'analyse des matières alimentaires. Nous le félicitons bien sincèrement à l'occasion de cette distinction que tous les chimistes considéreront comme bien méritée.

C. CRINON

Le Gérant : C. CRINON.

TABLE DES MATIÈRES

de l'année 1903.

	Pages		Pages
Absinthes ; dosage des essences, par MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse	17	sage par le permanganate de potasse, par M. Durand.	330
— ; analyse de l'alcool ayant servi à leur préparation, par MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse	41	Acide oxalique ; son dosage dans l'urine, par M. Albahary.....	344
— ; recherche de l'alcool méthylique, par MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse.....	82	Acide phosphorique ; son dosage alcalimétrique en présence d'autres acides, par M. Boulez	92
Acétylène (préparation de l'iodoforme au moyen de l'); par M. Le Comte.....	27	— ; son dosage gravimétrique et gazométrique par le procédé molybdique, par M. Riegler.....	107
— ; dosage du phosphore et du soufre, par MM. Eitner et Keppeler.....	29	— ; son dosage dans les scories Thomas, par M. Aschman.....	143
Acide arsénieux ; action de l'hydrogène sulfuré sur ses solutions, par MM. Küster et Dahmer.....	105	— ; préparation du nitromolybdate destiné à son dosage, par M. Ad. Mercier...	185
— ; appareil pour son dosage colorimétrique, par M. Mai.	345	— ; son dosage dans les vins et les bières, par M. Arragon	261
Acide azotique ; son dosage par la méthode de Schlœsing, par MM. Liechti et Ritter.....	302	— ; conservation de la liqueur citro-ammoniacale pour son dosage, par M. Verweij....	273
Acide borique ; son dosage spectroscopique, par M. Muraro.....	155	Acide picrique ; sa solubilité dans l'éther, par M. Bougault.....	389
— ; nouvelle réaction colorée, par MM. Cassal et Gerrans.	223	Acide salicylique ; sa recherche dans les aliments, par M. Taffe	84
— ; son dosage dans les végétaux, par M. Hedebrand....	225	— ; action du perchlorure de fer sur l'acide salicylique, le salicylate de méthyle et l'aldéhyde salicylique, par M. Desmoulière.....	85
— ; son dosage dans la margarine, par M. Beythien ...	231	— ; sa décomposition par les moisissures, par M. Lott...	226
— ; sa détermination colorimétrique au moyen du boromètre, par M. Hedebrand ..	428	— ; sa recherche et son dosage, par M. Harvey	358
Acide bromique ; son dosage volumétrique, par MM. Gooch et Blake	110	— ; sa présence normale dans les merises, par M. Jablin-Gonnet.....	371
Acide formique ; son emploi pour l'analyse des silicates, par M. Leclère.....	339	Acide sulfureux ; causes d'erreur dans son dosage par liqueur titrée d'iode, par M. Berg	25
Acide fumarique ; son emploi pour la séparation quantitative du thorium, par M. Floyd J. Metzger.....	67	— ; son dosage dans les conserves de fruits, par MM. Frésenius et Grunhut.....	152
Acide malonique ; son do-			

Pages	Pages
— : dosage de l'acide sulfureux libre dans les vins, par M. Chuard 257	pondérale ; méthode pour le dosage de l'alcool et de l'extrait dans les vins, par M. Demichel..... 46
Acide sulfurique ; préparation de ses liqueurs titrées par électrolyse, par M. Lange. 66	Aldéhyde salicylique ; action du perchlorure de fer sur l'aldéhyde salicylique, le salicylate de méthyle et l'acide salicylique, par M. Desmoulière 85
— : sa recherche et son dosage dans le cuir, par M. Nihoul..... 306	Aldéhydes ; réactif pour les caractériser, par MM. Manget et Marion 207
Acide tartrique ; son dosage dans les produits tartriques commerciaux au moyen de la polarimétrie, par MM. Ed. et F. Kenrick..... 110	— ; réaction générale, par M. Riegler..... 226
— ; sa recherche au moyen de l'acide tartrique gauche, par M. Bronsted..... 187	Aluminium ; sa séparation électrolytique d'avec le fer ou le nickel, par MM. Hollard et Bertiaux.... 324 et 373
Acide urique ; son dosage volumétrique dans l'urine, par M. Jolles..... 312	Amers (apéritifs) ; leur analyse, par MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse..... 169
Acides ; leur recherche microchimique, par M. Emich. 189	Amidon ; son dosage, par M. Lieti 233
Acides volatils ; leur dosage dans les corps gras, par M. Mougnaud..... 61	— ; même sujet, par MM. Weiser et Zaitschek..... 399
Air ; composition de l'air des mines de houille, par M. Gréhant..... 139	— ; son dosage colorimétrique, par M. Witte 429
Albumine ; son dosage dans l'urine, par M. Jolles..... 77	Ammoniaque ; son dosage colorimétrique dans les eaux, au moyen du diamidophénol, par MM. Manget et Marion..... 83
— ; sa recherche dans l'urine, par M. Fuhs 192	Analyses électrolytiques ; appareil pour effectuer les lavages, par M. Dauvé 57
— ; albumines du blanc d'œuf, par M. Bellocq 450	— ; application de la théorie des piles à la séparation quantitative des métaux, par M. Hollard..... 121
Alcalis ; leur recherche microchimique, par M. Emich. 189	Analyse quantitative ; formules générales de corrections dans les analyses où l'on effectue une filtration partielle, par M. Fages 252
Alcalimétrie ; indicateurs susceptibles d'être utilisés pour les titrages alcalimétriques, en présence des nitrites et des formiates, par M. Wegner..... 225	Antimoine ; sa séparation et son dosage par électrolyse, par M. Hollard 281
— ; rapport de la Commission des indicateurs du Congrès de chimie appliquée de Berlin, par M. Lunge..... 347	Apomorphine ; sa caractérisation au moyen du réactif de Helch, par M. Wangerin. 36
Alcool ; analyse des mélanges d'alcools éthylique et méthylique 60	— ; son identification, par M. Wangerin 37
— ; densité des solutions alcooliques, par M. Demichel, 130	— ; sa recherche dans le chlorhydrate de morphine, par M. Helch 190
— ; présence de l'oxyde de fer dans l'alcool logé dans des fûts en fer, par M. Minex... 176	Appareils ; appareil pour le dosage de l'azote, par MM. Porcher et Brisac 23
— ; détermination chimique du degré alcoolique des vins, par M. E. Martin..... 341	— ; appareil pour effectuer les lavages dans les analyses électrolytiques, par M. Dauvé, 57
— ; réaction nouvelle de certains alcools, par M. Gavard. 389	— ; entonnoir de Büchner pour la filtration dans le vide, par M. le Dr Katz..... 76
Alcool méthylique ; son dosage dans l'alcool éthylique..... 60	
— ; sa recherche dans les absinthes, par MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse..... 82	
Alcoométrie ; alcoométrie	

Pages	Pages
— ; le creuset de Gooch, par M. Truchot 81	furé sur les solutions d'acide arsénieux, par MM. Küster et Dahmer..... 105
— ; nouveau laveur à potasse, par M. Tervet..... 106	— ; détermination électrolytique de petites quantités d'arsenic dans la bière, par M. Thorpe..... 308
— ; flacons laveurs pour les gaz et tubes absorbants pour les analyses élémentaires, par M. Wetzel 265	— ; sa recherche et son dosage, par M. Bertrand. 361 et 415
— ; appareil pour le dosage gazométrique du métal dans les poussières de zinc, par M. Koninck 265	— ; son dosage dans les minerais et les sous-produits métallurgiques, par MM. Prost et von Winiwarter 390
— ; nouveau brûleur à gaz, par M. Quenessen 283	— : recherche et dosage de traces d'arsenic, par M. Dowzard..... 392
— ; appareil pour la distillation dans le vide, par MM. Fischer et Harries 305	— ; recherches de traces d'arsenic, par M. A. Gautier.... 452
— ; régulateur de pression pour distillations fractionnées, par M. Bertrand..... 321	Asphalte ; détermination de son point de fusion, par MM. Krämer et Sarnow ... 227
— ; séparateur pour distillation fractionnée sous pression réduite, par M. Bertrand..... 323	Azote ; nouvel appareil pour son dosage, par MM. Porcher et Brisac..... 23
— ; appareil pour le dosage de l'acide arsénieux, par M. Mai. 345	— ; séparation du mercure dans son dosage par le procédé Kjeldhal, par M. Neuberger 31
— ; entonnoir à glace, par M. Raikow..... 357	— ; dosage de l'azote organique sans appareil distillatoire, par M. Denigès..... 214
— ; entonnoir à chauffage par la vapeur, par M. Raikow.. 357	Bacille de Koch ; sa recherche dans les crachats, par M. Couratte-Arnaude... 66
— ; nouveau laveur et nouveau tube de sûreté, par M. Vigreux 384	Baryte ; son dosage et sa séparation de la strontiane et de la chaux, par M. Robin. 445
— ; nouveau réfrigérant, par MM. Braconnier et Chatelain 385	Beurre ; dosage des acides volatils par M. Mougnaud.. 61
— ; nouveaux flacons laveurs et à absorption, par M. Raikow..... 396	— ; étude sur les beurres de Norvège, par MM. Werenskiold, Hals et Gregg 230
— ; appareil pour sécher dans le vide à une température constante, par M. Pregl.... 397	— ; recherche du beurre de coco, par M. F. Jean..... 441
— ; appareil pour l'analyse de la fumée..... 433	Beurre de cacao ; ses succédanés, par M. Pollatschek..... 315
— ; appareil pour déterminer le degré de fluidité des huiles de graissage, par M. Zéga. 434	Beurre de coco : sa recherche dans le beurre, par M. F. Jean..... 441
— ; pissette pour analyse quantitative, par M. Kohrs..... 458	Bibliographie ; Etat actuel de nos connaissances sur les oxydases et les réductases, par Pozzi-Escot..... 39
— ; nouvelle pissette, par M. Weiskopf..... 457	— ; Rapport sur la limitation des doses d'acide sulfureux dans les vins, par Mathieu.. 40
Argent ; son dosage dans les alliages, par M. Percy Richards..... 105	— ; Annuaire du Bureau des longitudes pour 1903..... 40
— ; son dosage dans les minerais cuivreux et antimonieux, par MM. Prost et Lecocq... 427	— ; A text-book of chemical analysis, by Frank Julian.. 79
Arsenic ; son existence dans tous les animaux, par M. G. Bertrand..... 58	— ; Les moûts et les vins en distillerie, par Lévy 117
— ; sa localisation dans quelques organes des animaux et des plantes, par M. A. Gautier..... 93	— ; La fabrication du chocolat, par Zipperer..... 118
— ; nouveau réactif pour sa recherche, par M. de Jong.. 104	
— ; action de l'hydrogène sul-	

	Pages		Pages
— ; A questao der salicylagen des vinhos, par O. Rangel..	119	— ; Introduction à l'étude de la chimie végétale, par Aso.	359
— ; Les principes scientifiques de la chimie analytique, par Ostwald	156	— ; Les dérivés tartriques du vin, par Carles.....	359
— ; L'industrie des métalloïdes et de leurs dérivés, par Guillet.....	157	— ; Utilisation pratique de l'a- nalyse des terres, par Lagatu et Sicard.....	400
— ; La pratique des fermenta- tions, par Ozard	158	— ; L'étude des terres et les cartes agronomiques, par La- gatu	400
— ; Petit dictionnaire des fal- sifications, par Dufour.....	158	— ; La grande industrie chimi- que minérale, par Sorel.....	436
— ; Traité de la fabrication de l'alcool et des levures, par Dejonghe.....	196	— ; L'industrie des cyanures, par Robine et Lenglen.....	438
— ; Analyse des corps gras et des cires, par Chercheffsky.	197	— ; Analyse chimique et bacté- riologique des eaux, par Bau- cher	438
— ; L'acétylène, par Morel... ..	198	— ; Bulletin scientifique et in- dustriel de la maison Roure- Bertrand	439
— ; Contribution à l'étude phy- sique des sols, par Garola..	198	— ; Précis d'analyse chimique qualitative, par E. Barral ..	462
— ; Bulletin scientifique et in- dustriel Roure-Bertrand....	199	Bière : recherche du fluor, par M. Windisch	36
— ; Les goûts accidentels des vins, par Mathieu.....	199	— ; caractérisation de la bière pasteurisée, par M. Bau	79
— ; Vade-mecum du chimiste, publié sous les auspices du Syndicat des chimistes de Belgique.....	236	— ; recherche de la saccharine, par MM. Boucher et Boungne.	218
— ; Technique des analyses chimiques, par Tarbouriech.	237	— ; dosage de l'acide phospho- rique, par M. Arragon	261
— ; Epuration des eaux, par Taveau.....	238	— ; détermination électrolyti- que de petites quantités d'ar- senic, par M. Thorpe.....	308
— ; Tableaux synoptiques pour les analyses médicales, par Broquin.....	238	Bioxyde de plomb ; son em- ploi en analyse, par M. Bog- dan	339
— ; Actualités vinicoles, par Mathieu	239	Baume de tolu ; emploi de l'iodure de potassium pour caractériser le sirop de bau- me de tolu, par MM. Astruc et Cambier.....	343
— ; Table de corrections alcoo- métriques, par Dujardin ...	239	Biuret (réaction du) ; condi- tions dans lesquelles elles se produit, par M. Schaer.....	153
— ; Aide-mémoire de photo- graphie, par Fabre.....	239	Blé ; analyse des blés durs et constitution de leur gluten, par M. Fleurent.....	43
— ; Traité de chimie indus- trielle, par Wagner, Fischer et Gautier	273	Bromoforme ; réaction colo- rée, par M. Dupouy.....	426
— ; Les industries chimiques et pharmaceutiques, par Haller.....	274	Bromures ; leur différenci- ation d'avec les chlorures, par M. Viard,.....	25
— ; Technologie der Holzver- kohlung, par Klar	275	Brucine ; son dosage dans la noix vomique, par M. Dow- zard.....	191
— ; Les nouveautés chimiques pour 1903, par Poulenc.....	276	Cacao (recherche du bois de santal dans le), par MM. Rie- chelmann et Leuscher	235
— ; Les usages industriels de l'alcool, par Sidersky.....	277	— ; dosage de la théobromine, par M. Decker	314
— ; L'acide salicylique, par Pellet.....	278	Cacodylates ; leur caractéri- sation et leur différenciation d'avec les arsenites, arsénia- tes et méthylarsénates, par M. Bougault	144
— ; La chimie dans l'indus- trie, la vie et la nature, par Perret	278	Cadmium ; sa séparation d'a-	
— ; Pétroles, par Ducloux....	278		
— ; Bulletin du laboratoire d'essais du Conservatoire des arts et métiers.....	319		
— ; Sur des bases nouvelles dérivées des sucres, par Roux.....	358		

	Pages		Pages
vec le zinc par électrolyse, par M. Hollard	202	— ; dosage de la matière grasse, par M. Leys	286 et 360
Cafés ; leur teneur en caféine, notamment dans ceux qui en contiennent peu, par M. Ber- trand	178	Cholestérine ; réaction colo- rée, par M. Hirschsohn	76
— ; falsification par l'oxyde de fer, par M. Jablin-Gonnet...	259	— ; nouvelle réaction colorée, par M. Denigès	219
— ; essence de café, par M. Erd- mann	272	Ciments ; dosage de la chaux libre, par M. Maynard	56
Carbone ; différenciation de ses variétés, par MM. Donath et Margosches	145	Cobalt ; nouvelle réaction colo- rée pour sa recherche, par M. Danziger	31
Cellulose ; son dosage, par MM. Zeisel et Stritar	77	— ; sa séparation d'avec le nickel, par M. Taylor	103
Chaux ; dosage de la chaux libre dans les ciments, par M. Maynard	56	— ; sa recherche en présence du nickel, par M. Reichard	106
— ; son dosage à l'état d'oxa- late, par M. Paguiref	222	— ; même sujet, par M. Copaux	212
— ; son dosage volumétrique dans les eaux des marais salants, par M. d'Anselme	385	— ; son dosage en présence du nickel, par M. Copaux	213
— ; procédé simple de diffé- renciation des chaux grasses d'avec les chaux hydraul- ques, par M. Leduc	411	Cocaïne ; sa différenciation d'avec l'ecgonine, par M. Proelss	76
— ; son dosage et sa sépara- tion de la baryte et de la strontiane, par M. Robin	445	Cochenille ; sa recherche dans les gelées de fruits	234
Chloral ; son essai volumétri- que, par M. Hinrichs	235	Colle ; son essai, par M. Mul- ler	229
Chlorate de potasse ; pré- sence du zinc comme impu- reté, par M. Vitali	39	Congrès de chimie appli- quée de Berlin . 119, 158, 199, 240, 332,	379
Chlorates ; leur dosage en présence du chlore libre et des hypochlorites, par MM. James et Ritchey	143	Congrès international d'hy- giène de Bruxelles	374
Chlore ; dosage du chlore libre en présence des hypochlo- rites et des chlorates, par MM. James et Ritchey	143	Congrès international de laiterie de Bruxelles	378
— ; appareil pour son absorp- tion, par M. Paulmann	394	Conserves ; dosage de l'acide sulfureux dans les conserves de fruits sulfitées, par MM. Frésenius et Grunhut	152
— ; sa détermination volumé- trique, par M. Marc	394	Crachats ; recherche du ba- cille de Koch, par M. Cou- ratte Arnaude	66
Chloroforme ; réaction colo- rée très sensible, par M. Du- pouy	426	— ; recherche du bacille de la tuberculose, par M. Peltrizot	427
Chlorure de chaux ; son ti- trage, par M. de Paepe	304	Cryogénine ; réaction d'iden- tité, par M. Manseau	300
Chlorure de sodium ; son dosage dans les savons, par M. Warnes	35	— ; nouvelles réactions colo- rées, par M. Barral	301
Chlorures ; leur différencia- tion d'avec les bromures, par M. Viard	25	Cuir ; recherche et dosage de l'acide sulfurique, par M. Nihoul	306
Chocolat ; dosage du sucre, par M. Leys	49 et 175	Cuivre ; sa recherche et son dosage dans l'eau, par M. Frerichs	268
— ; même sujet, par M. Woy	131	Curcuma ; sa recherche, par M. Bell	235
— (recherche du bois de san- tal dans la poudre de), par MM. Riechelmann et Leus- cher	235	Cyanates ; leur séparation d'avec les cyanures, sulfo- cyanures et sulfures, par M. Milbauer	183
		Cyanures ; leur séparation d'avec les cyanates, sulfo- cyanures et sulfures, par M. Milbauer	183
		— ; recherche de l'or dans les solutions, par M. Chiddey	309
		— ; leur analyse, par M. Adair	346
		— ; leur dosage dans le gaz de houille, par M. Freschi	387

	Pages		Pages
Cystine ; nouveau réactif pour la caractériser, par M. Ali Riza.....	176	dice d'iode, par MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse.....	127
Digitaline ; son dosage dans les préparations officinales, par M. Ecalte.....	297	Ether ; recherche des peroxydes, par M. Jorissen....	201
Eau oxygénée ; ses emplois en chimie analytique, par M. Schlossberg.....	150	— ; recherche de l'eau dans l'éther au moyen de l'acide picrique, par M. Bougault..	389
— ; peroxyde d'hydrogène cristallisé, sa préparation et ses propriétés.....	224	— ; essai de l'éther anesthésique, par M. Willy Wobbe..	461
— ; réactif très sensible pour la caractériser.....	224	Farines ; détermination de leur valeur boulangère au moyen du gliadimètre, par M. Fleurent.....	6
Eaux ; nouveau procédé pour leur assainissement au moyen du ferrochlore, par M. Duyk.....	132	— ; détermination de leur valeur boulangère, par M. Maurizio.....	460
— ; dosage colorimétrique de l'ammoniaque, par MM. Manget et Marion.....	83	Fèces ; dosage des phénols, par M. Montet.....	425
— ; titrage de sa dureté au moyen d'un liqueur aqueuse de savon, par M. Gawalowski.....	186	Fer ; dosage colorimétrique du soufre dans le fer en saumon, par M. Lindsay.....	151
— ; action de l'eau distillée sur le plomb, par M. Clowes..	186	— ; sa présence dans l'alcool logé dans des fûts de fer, par M. Minex.....	176
— ; recherche et dosage du plomb, du cuivre et du fer, par M. Frerichs.....	268	— ; sa recherche et son dosage dans l'eau, par M. Frerichs.....	268
— ; dosage de l'oxygène dissous, par M. Grégoire.....	269	— ; sa séparation électrolytique d'avec le manganèse, l'aluminium et le zinc, par MM. Hollard et Bertiaux..	324 et 373
— ; dosage des matières organiques, par M. Lenormand..	388	Fluor ; sa recherche dans la bière et dans le vin, par M. Windisch.....	36
Eau de mer ; dosage des matières organiques, par M. Lenormand.....	388	— ; sa recherche et son dosage dans les végétaux, par M. Frésenius.....	222
— ; dosage de ses éléments azotés, par M. Geelmuyden..	430	Fromages ; dosage de la matière grasse, par M. Leys..	286 et 360
Eaux minérales ; composition des gaz de plusieurs eaux minérales, par M. Moureu.....	94	Fumée ; appareil pour effectuer son analyse.....	433
— ; nature des sulfures contenus dans l'eau de la source Bayen à Bagnères-de-Luchon, par M. Garrigou.....	261	Gaiacol ; sa caractérisation, par M. Guérin.....	142
Ecgonine ; sa différenciation d'avec la cocaïne, par M. Proelss.....	76	Gaz de houille ; dosage des cyanures, par M. Fieschi...	387
Electrolyse ; influence de la nature de la cathode sur la séparation électrolytique des métaux, par M. Hollard....	202	Gélatine ; son essai, par M. Muller.....	229
Essence de houblon ; sa densité, par M. Chapmann..	436	Gelées de fruits ; recherche de la cochenille.....	234
Essence de menthe ; nouvelle falsification, par M. Bennett.....	234	Gliadimètre ; appareil pour déterminer la valeur boulangère des farines, par M. Fleurent.....	6
Essences ; leur dosage dans l'absinthe, par MM. Sanglé-Ferrière et Cuniasse.....	17	Glycérine ; son dosage dans le vin, par M. Trillat.....	4
— ; leur densité, par MM. Schreiner et Downer.....	78	— ; son dosage, par MM. Zeisel et Fauto.....	35 et 309
— ; détermination de leur in-		— ; nouveau procédé de dosage, par M. Buisine.....	300
		Graisse humaine ; sa composition, par M. Jaeckle....	193
		Graisses ; leur dosage dans les jaunes d'œufs, par M. F. Jean.....	51

Pages	Pages
— ; mesure de leur pouvoir isolant thermique et de leur viscosité, par M. Sigalas.....	216
— ; leur dosage dans les chocolats, pâtisseries, fromages, par M. Leys.....	286 et 360
Gutta-percha ; son essai, par MM. Marckwald et Frank..	228
Halogènes ; leur dosage dans les composés organiques, par MM. Baubigny et Chavannes.	260
Héroïne ; sa différenciation d'avec la morphine, par M. Zernich.....	317
Hétol-caféine , par M. Griggi.	196
Houille ; détermination de son pouvoir calorifique, par M. Goutal.....	1
Huile de capock ; ses propriétés et ses caractères physico-chimiques, par M. Philippe.....	18
— ; même sujet, par MM. Durand et Baud.....	328
Huile de coton ; sa recherche dans l'huile d'olive au moyen de la réaction de Becchi, par M. Tolman.....	311
— ; sa caractérisation au moyen de la réaction d'Halphen, par M. Utz.....	312
Huile de foie de morue ; sa recherche, par M. Ciupercesco.....	231
— ; son essai à l'oléoréfractomètre, par M. Dowzard....	316
Huile de lin ; son analyse, par M. Sjollema.....	431
Huile d'olive ; recherche de l'huile de coton au moyen de la réaction de Becchi, par M. Tolman.....	311
Huile de résine ; sa caractérisation dans les huiles minérales, par M. Halphen.	9
Huile de sésame ; sa recherche, par M. Ciupercesco.	231
Huiles essentielles ; voyez <i>Essences</i> .	
Huiles de graissage ; leur analyse, par M. Lecocq.....	32
— ; appareil pour déterminer leur degré de fluidité, par M. Zéga.....	434
Huiles minérales ; recherche de l'huile de résine, par M. Halphen.....	9
Hydrastinine ; sa caractérisation, par M. Jorissen.....	126
Hydrazine ; son dosage volumétrique, par M. Stolle....	391
Hydrogène sulfuré ; procédé de préparation rapide par l'action du soufre sur la vaseline, par M. Prothière.	59
Hypochlorite de chaux ; dosage de l'eau, par MM. James et Ritchey.....	104
Hypochlorites ; leur dosage en présence du chlore libre et des chlorates, par MM. James et Ritchey.....	143
Iode ; titrage de ses solutions au moyen du sulfate d'hydrazine, par M. Stolle.	391
Iodoforme ; sa préparation au moyen de l'acétylène, par M. Le Comte.....	27
— ; réaction colorée, par M. Dupouy.....	426
Iodures ; leur dosage volumétrique, par M. Richard.....	26
— ; leur dosage en présence d'autres sels, par M. Kippenberger.....	221
— ; nouvelle méthode de titrage des iodures alcalins, par M. Felgenauer.....	346
Ipécacuanha ; son essai, par M. Paterson.....	399
Iridium ; sa séparation et son dosage, par MM. Leidié et Quenessen.....	241
Isopyroïne ; ses caractères, par M. Frankforter.....	319
Jalap ; dosage de la résine, par M. Lyons.....	228
Jaunes d'œufs ; leur analyse, par M. F. Jean.....	51
Kyste du pancréas (analyse du liquide provenant d'un), par MM. Alay et Rispal.....	301
Lait ; dosage volumétrique de la caséine vraie et des autres albuminoïdes du lait, par M. Denigès.....	98
— ; moyen de différencier le lait cru du lait bouilli, par M. Dupouy.....	140
— ; diminution du taux de la lécithine dans les laits chauffés, par MM. Bordas et Racowski.....	168
— ; causes de la saveur et de l'odeur de betterave observées dans certains laits, par M. Grueber.....	193
— ; dosage rapide du beurre, par M. Fouard.....	208
— ; analyse rapide du lait au domicile des nourrissons, par M. Lédé.....	264
— ; réactif du lait cru, par M. Saul.....	272
— ; falsification du lait de vache par addition d'eau et de lait de chèvre ; moyen de la caractériser, par M. Scala Alberto.....	273
— ; réglementation de ses	

	Pages		Pages
méthodes d'analyses, par M. Ruffin.....	278	leur analyse, par MM. Durin et Saillard.....	421
— ; caractérisation du lait stérilisé, par MM. du Roi, Koeler et Storch	313	Merises (présence normale d'acide salicylique dans les), par M. Jablin-Gonnet	371
— ; sa conservation au moyen du peroxyde d'hydrogène, par M. Rosam.....	356	Miel ; analyse d'un miel du Congo, par M. Carpiaux....	317
— ; son essai par un procédé très simple, par MM. Payet et Billard.....	372	Minéraux ; leur séparation au moyen des solutions denses, par M. Hillebrand.....	146
Lait condensé ; son analyse.	233	Mistelles ; leur analyse et leur différenciation d'avec les vins de liqueur, par M. Halphen,.....	246 et 291
Lait d'ânesse ; sa composition et ses propriétés, par M. Ellenberger.....	399	— ; même sujet, par M. Blarez.....	299
Lait de femme ; sa caractérisation au moyen de la réaction d'Umikoff	219	— ; même sujet, par M. Desmoulière.....	369
Lécithines ; leur proportion dans les laits chauffés et non chauffés, par MM. Bordas et Raczowski.....	168	Monazite ; son analyse, par M. Metzger.....	100
Ligneux ; réaction colorée caractéristique, par M. Kaiser	36	Morphine ; nouvelle réaction pour sa recherche, par M. Reichard.....	189
Liqueurs titrées ; préparation des liqueurs titrées d'acide sulfurique par électrolyse, par M. Lange.....	66	— ; recherche de l'apomorphine dans le chlorhydrate de morphine, par M. Helch.	190
Magnésie ; son dosage volumétrique dans les eaux des marais salants, par M. d'Anselme.....	385	— ; sa recherche, par M. Wangerin.....	227
Manganèse ; sa séparation et son dosage, par M. Pozzi-Escot.....	88	— ; sa différenciation d'avec l'héroïne, par M. Zernich...	317
— ; son dosage en liqueur acide au moyen des persulfates, par M. Baubigny.....	139	— ; sa recherche dans les préparations galéniques, par MM. Allen et Scott Smith..	319
— ; emploi de l'eau oxygénée pour son dosage, par M. Schlossberg.....	150	Naphtol ; recherche du naphthol- α dans le naphthol- β , par M. Arzberger.....	235
— ; sa séparation électrolytique d'avec le fer, par MM. Hollard et Bertiaux. 324 et	373	Nickel ; sa séparation d'avec le cobalt, par M. Taylor...	103
— ; méthode très sensible de recherche, par M. Trillat...	408	— ; recherche du cobalt en sa présence, par M. Reichard.	106
— ; son dosage à l'état de sulfure, par MM. Raab et Wessely	457	— ; sa séparation électrolytique d'avec le zinc, par M. Hollard.....	121
Marais salants (eaux des) ; dosage de la chaux et de la magnésie, par M. d'Anselme.	385	— ; sa recherche en présence du cobalt, par M. Copaux..	212
Marbre ; composition du marbre de Carrare, par par M. Pollacci	156	— ; son dosage en présence du cobalt, par M. Copaux...	213
Margarine ; dosage de l'acide borique, par M. Beythien.....	231	— ; sa séparation électrolytique d'avec l'aluminium, par MM. Hollard et Bertiaux ...	324
Matières organiques ; dispositif simple pour en effectuer la destruction, par M. Denigès	215	— ; analyse du nickel industriel, par M. Hollard.....	401
Mélasses ; procédé adopté par les distillateurs pour		Nitrates ; leur emploi pour caractériser les vins de sucre, par M. Curtel.....	97
		Nitrite de sodium ; son analyse, par M. Wegner.....	236
		Nitromolybdate d'ammoniaque ; sa préparation en vue du dosage de l'acide phosphorique, par M. Mercier	185
		Noir animal ; dosage du sulfure de calcium, par M. Rossing.....	75
		Noix vomique ; dosage de	

Pages	Pages
la strychnine et de la brucine, par M. Dowzard 191	— ; son essai et celui de son alliage avec les métaux précieux, par M. Neveu..... 161
Or ; son dosage dans les alliages, par M. Percy Richards..... 105	Plomb ; son dosage dans les minerais, par M. Irving C. Bull..... 74
— ; sa recherche dans les solutions de cyanures, par M. Chiddey..... 309	— ; son dosage électrolytique, par M. Meillère..... 137
Orge ; transformation de ses hydrates de carbone pendant la germination, par M. Lindet..... 405	— ; emploi de l'eau oxygénée pour son dosage, par M. Schlossberg..... 150
Osmium ; son dosage ; sa séparation d'avec le ruthénium, par MM. Leidié et Quenessen..... 241	— ; son dosage électrolytique, par M. Hollard..... 164
Osmiure d'iridium , par MM. Leidié et Quenessen..... 241	— ; action de l'eau distillée, par M. Clowes..... 186
Oxygène ; dosage de l'oxygène dissous dans l'eau, par M. Grégoire..... 269	— ; sa recherche et son dosage dans l'eau, par M. Frerichs..... 268
Ozone ; ses méthodes de dosage, par M. Ladenburg.... 223	— ; méthode très sensible de recherche, par M. Trillat.... 408
Papier ; son analyse, par M. Kaiser..... 36	— ; causes d'erreurs dans le dosage du plomb par voie sèche, par M. Coppalle..... 412
Periodate de soude ; sa présence dans les eaux mères de la préparation du thymol iodé, par MM. Roques et Gerngross..... 27	— ; son dosage par voie sèche dans les minerais cuivreux et antimonieux, par MM. Prost et Lecocq..... 427
Permanganate de potasse ; titrage de ses solutions au moyen des oxalates, par M. Rust..... 149	Poivre ; poivre artificiel en grains, par M. Ferruccio ... 196
— ; sa préparation et son titrage, par MM. Gardner, North et Naylor..... 225	Potassium ; son dosage sous forme de picrate, par M. Reichard..... 67
Peroxyde d'hydrogène ; son emploi pour la conservation du lait, par M. Rosam..... 356	Pyramidon ; réaction d'identité, par M. Rodillon..... 263
Peroxyde d'hydrogène cristallisé ; sa préparation et ses propriétés..... 224	— ; nouvelles réactions colorées, par M. Barral..... 340
Phénols ; leur dosage dans les médicaments, par M. Barral..... 178	Pyrèthre ; analyse des poudres de pyrèthre, par M. F. Jean..... 285
— ; leur recherche microchimique et leur différenciation, par M. Behrens..... 348	Quinidine ; réaction colorée, par M. Hirschsohn..... 75
— ; leur dosage à l'état libre et sulfoconjugué dans l'urine et les fèces, par M. Monfet..... 425	Quinine ; réaction colorée, par M. Hirschsohn..... 75
Phosphore ; son dosage dans l'acétylène et autres gaz combustibles, par MM. Eitner et Keppeler..... 29	— ; sa recherche dans les liquides de l'organisme au moyen de ses propriétés fluorescentes, par M. Denigès. 340
Pilocarpine ; sa caractérisation au moyen du réactif de Helch et sa différenciation d'avec l'apomorphine, par M. Wangerin..... 36	Réglisse ; son analyse, par M. Van Rijn..... 236
Platine ; son dosage dans les alliages, par M. Percy Richards..... 105	Rhubarbe ; composition de la rhubarbe de Chine et de la rhubarbe d'Europe, par M. Jakabhazy..... 195
	— ; sa recherche dans l'urine, par M. Proksch..... 232
	Roches ; leur séparation au moyen des solutions denses, par M. Hillebrand..... 146
	Ruthénium ; sa séparation et son dosage, par MM. Leidié et Quenessen..... 241
	Saccharine ; sa vente commerciale sous le nom de sucrose, par M. Teyxera..... 38
	— ; nouvelle réaction pour sa recherche, par M. Wauters. 188

Pages	Pages
— ; sa recherche dans la bière, le vin, etc., par MM. Boucher et Boungne.....	218
Salicylate de méthyle ; action du perchlorure de fer sur le salicylate de méthyle et sur l'acide salicylique, par M. Desmoulière.....	85
Sang ; différenciation du sang de l'homme de celui des animaux, par M. Barthe. 95 et — ; même sujet, par M. Stœnesco.....	421 96
— ; même sujet, par M. Kockel.	316
Saucissons ; leur coloration artificielle, par M. Frankel..	194
Savons ; dosage du chlorure de sodium, par M. Warnes.	35
Scories Thomas ; dosage de l'acide phosphorique, par M. Aschman.....	143
Silicates ; emploi de l'acide formique pour leur analyse, par M. Leclère.....	339
Sirops ; caractérisation du sirop de cerise dans le sirop de framboise, par M. Windisch.....	195
Soufre ; son dosage dans l'acétylène et autres gaz combustibles, par MM. Eitner et Keppeler.....	29
— ; son dosage colorimétrique dans le fer en saumon, par M. Lindsay.....	151
— ; son dosage par l'eau oxygénée, par M. Petersen.....	455
Strontiane ; son dosage et sa séparation de la baryte et de la chaux, par M. Robin.	445
Strychnine ; ses caractères, par M. Boorsma.....	37
Strychnine ; son dosage dans la noix vomique, par M. Dowzard.....	191
— ; réaction microchimique, par M. Denigès.....	296
— ; sa caractérisation par le réactif de Wenzell, par M. Guérin.....	298
Sucre ; son dosage dans les chocolats, par M. Leys. 49 et — ; même sujet, par M. Woy.	175 131
— ; réaction des sucres avec la solution cuivrique alcaline, par M. Schaer.....	153
— ; réactif pour saisir la fin de la réaction de la liqueur de Fehling, par M. Harrison ..	436
Sucrose (saccharinate de soude vendu dans le commerce sous le nom de), par M. Teyxera.....	38
Sulfhydrate d'ammoniaque ; son élimination au moyen du bioxyde de plomb, par M. Bogdan.....	339
Sulfocyanures ; leur séparation d'avec les cyanates, cyanures et sulfures, par M. Milbauer.....	183
Sulfure de calcium ; son dosage dans le noir animal, par M. Rossing.....	75
Sulfures ; leur séparation d'avec les cyanates, cyanures et sulfocyanures, par M. Milbauer.....	183
— ; leur séparation d'avec les autres haloïdes, par M. Biltz.....	221
Sulfure de sodium ; conservation de ses solutions titrées, par M. Prothière et Mlle Revaud.....	386
Superphosphates ; cause d'erreur dans leur analyse, par M. Legrand.....	225
Tannin ; son dosage volumétrique, par M. Thompson...	29
— ; son dosage au moyen des sels ferriques, par M. Ruoss.	115
— ; nouveau procédé de dosage, par M. Feldmann....	318
Thé ; son analyse et sa composition, par M. Nanninga.	355
Théobromine ; son dosage dans le cacao, par M. Decker.	314
Thorium ; son dosage et sa séparation d'avec le cérium, le lanthane et le didyme, par M. Floyd J. Metzner.....	67
Tuberculose ; recherche du bacille de la tuberculose dans les crachats, par M. Peltrizot.....	427
Tyrosine ; réaction colorée, par M. Moerner.....	233
Urine ; présence de cylindres dans des urines ne renfermant pas d'albumine, par M. Craandyk.....	38
— ; dosage de l'albumine, par M. Jolles.....	77
— ; recherche du plomb, par M. Meillère.....	137
— ; caractérisation des pigments biliaires par la fuchsine, par M. Baudoin.....	141
— ; rapport de l'urée aux matières fixes ; évaluation des matières fixes au moyen de l'extracto-densimètre, par M. Vadam.....	180
— ; conservation des échantillons destinés à l'analyse, par M. Varges.....	192
— ; recherche de l'albumine au moyen de la glycérine phéniquée, par M. Fuhs.....	192
— ; dosage de l'urée à l'aide	

	Pages		Pages
d'un nouvel uréomètre, par M. Sellier.....	210	— ; dosage de l'acide sulfureux libre, par M. Chuard .	257
— ; recherche de la bile, par M. Nakayama.....	232	— ; dosage de l'acide phosphorique, par M. Arragon..	261
— ; recherche de la rhubarbe, par M. Proksch	232	— ; détermination chimique du degré alcoolique des vins, par M. E. Martin.....	341
— ; dosage volumétrique de l'acide urique, par M. Jolles.	312	Vins de liqueur ; leur analyse et leur différenciation d'avec les mistelles, par M. Halphen..	246 et 291
— ; dosage de l'acide oxalique, par M. Albahary.....	344	— ; même sujet, par M. Blarez.	299
— ; dosage des phénols, par M. Monfeta.....	425	— ; même sujet, par M. Desmoulière.....	369
Vanadium ; son dosage dans les alliages, par M. Nicolardot.	337	— ; leur teneur en sulfate de potasse et sa réglementation, par M. Mathieu.....	295
— — ; son dosage volumétrique dans les produits métallurgiques, par M. Campagne..	454	Vinaigre ; recherche des acides minéraux, par M. Gannassini	317
Vanille ; dosage de la vanilline, par M. A. Moulin.....	177	— ; son altération par le vieillissement, par M. Brown...	318
Vanilline ; son dosage colorimétrique, par M. A. Moulin.	177	Zinc ; sa présence comme impureté dans le chlorate de potasse, par M. Vitali.....	39
Vernis à l'huile de lin ; leur essai, par M. Neander.....	232	— ; sa séparation électrolytique d'avec le nickel, par M. Hollard	121
Viandes ; leur coloration artificielle, par M. Frankel...	194	— ; son dosage volumétrique, par M. Clennell.....	182
Viande de cheval ; sa recherche, par M. Ruppini....	194	— ; sa séparation d'avec le cadmium par électrolyse, par M. Hollard.....	202
— ; sa caractérisation au moyen des sérums précipitants, par M. Borgeaud.....	398	— ; sa séparation et son dosage par électrolyse, par M. Hollard.....	205
Vin ; dosage de la glycérine, par M. Trillat.....	4	— ; appareil pour effectuer son dosage dans les poussières, par M. Koninck.....	265
— ; recherche du fluor, par M. Windisch	36	— ; sa séparation électrolytique d'avec le fer, par MM. Hollard et Bertiaux.....	324
— ; détermination densimétrique de l'alcool et de l'extrait, par M. Demichel.....	46	— ; conservation des solutions titrées de sulfure de sodium servant à son dosage, par M. Prothière et Mlle Revaud.	386
— ; emploi des nitrates pour caractériser les vins de sucre, par M. Curtel.....	97		
— ; recherche du plomb, par M. Meillère	137		
— ; recherche de la saccharine, par MM. Boucher et Bounge.....	218		

TABLE DES AUTEURS

	Pages		Pages
ADAIR. Analyse des cyanures	346	mique et différenciation des phénols	348
ALAY et RISPAL. Analyse du liquide provenant d'un kyste du pancréas	301	BELL. Recherche du curcuma.	235
ALBAHARY. Dosage de l'acide oxalique dans l'urine.	344	BELLOCO. Albumines du blanc d'œuf.	450
ALI RIZA. Nouveau réactif de la cystine	176	BENNETT. Essence de menthe fa- l-sifiée.	234
ALLEN et SCOTT SMITH. Recherche de la morphine dans les pré- parations galéniques	319	BERG. Dosage de l'acide sulfu- reux par liqueur titrée d'iode.	25
ANSELME (d'). Dosage volumétri- que de la chaux et de la ma- gnésie dans les eaux des ma- rais salants	385	BERTIAUX et HOLLARD. Sépara- tion électrolytique du man- ganèse d'avec le fer, de l'a- luminium d'avec le fer ou le nickel, du zinc d'avec le fer.	324 et 373
ARRAGON. Dosage de l'acide phosphorique dans les vins et les bières	261	BERTRAND. Existence de l'arsenic dans tous les animaux.	58
ARZBERGER. Recherche du naph- tol-alpha dans le naphtol- bêta	235	— Cafés pauvres en caféine	178
ASCHMAN. Dosage de l'acide phosphorique dans les scories Thomas	143	— Régulateur de pression pour distillation fractionnée	321
ASTRUC et CAMBIER. Emploi de l'iode de potassium pour caractériser le sirop de bau- me de tolu.	343	— Séparateur pour distillation fractionnée sous pression réduite	323
BARRAL. Dosage des phénols dans les médicaments	178	— Recherche et dosage de l'ar- senic.	361 et 415
— Nouvelles réactions colorées de la cryogénine	301	BERTHIER. Dosage de l'acide bo- rique dans la margarine	231
— Nouvelles réactions colorées du pyramidon	340	BILLARD et PAYET. Essai domes- tique du lait.	372
BARTHE. Différenciation du sang humain d'avec le sang des animaux.	95 et 421	BILTZ. Séparation quantitative des sulfures des autres halo- des.	221
BAU. Caractérisation de la bière pasteurisée.	79	BLAKE et GOOCH. Dosage de l'a- cide bromique.	110
BAUBIGNY. Dosage du manganè- se en liqueur acide par les persulfates.	139	BLAREZ. Différenciation des mis- telles d'avec les vins de li- queur	299
BAUBIGNY et CHAVANNES. Dosa- ge des halogènes dans les composés organiques.	260	BOGDAN. Emploi du bioxyde de plomb en analyse.	339
BAUD et DURAND. Caractères de l'huile de capock.	328	BOORSMA. Caractères de la strych- nicine	37
BAUDOIN. Caractérisation des pigments biliaires dans l'uri- ne au moyen de la fuchsine.	141	BORDAS et RACZOWSKI. Diminu- tion du taux des lécithines dans les laits chauffés.	168
BEHRENS. Recherche microchi-		BORGEAUD. Caractérisation de la viande de cheval au moyen des sérums précipitants.	398
		BOUCHER et BOUNGNE. Recherche de la saccharine dans les vins, bières, etc.	218
		BOUGAULT. Caractérisation des cacodylates.	141

	Pages		Pages
— Solubilité de l'acide picrique dans l'éther.	389	— Analyse des alcools ayant servi à la préparation des absinthes.	41
BOULEZ. Dosage alcalimétrique de l'acide phosphorique.	92	— Recherche de l'alcool méthylique dans les absinthes.	82
BOUNGNE ET BOUCHER. Recherche de la saccharine dans les vins, bières, etc.	218	— Détermination de l'indice d'iode des essences.	127
BRACONNIER ET CHATELAIN. Nouveau réfrigérant.	385	— Analyse des apéritifs amers.	169
BRISAC ET PORCHER. Appareil pour le dosage de l'azote.	23	CURTEL. Emploi des nitrates pour caractériser les vins de sucre.	97
BRONSTED. Recherche de l'acide tartrique ordinaire au moyen de l'acide tartrique gauche.	187	DAHMER et KÜSTER. Action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions d'acide arsénieux	105
BROWN. Altération du vinaigre par le vieillissement.	318	DANZIGER. Nouvelle réaction du cobalt	31
BUISINE. Nouveau procédé de dosage de la glycérine.	300	DAUVÉ. Appareil pour effectuer les lavages dans les analyses électrolytiques	57
BULL. Dosage du plomb dans les minerais.	74	DECKER. Dosage de la théobromine dans le cacao.	314
CAMBIER ET ASTRUC. Emploi de l'iodure de potassium pour caractériser le sirop de baume de tolu.	343	DEMICHÉL. Alcoométrie pondérale; méthode pour le dosage de l'alcool et de l'extrait dans les vins.	46
CAMPAGNE. Dosage volumétrique du vanadium dans les produits métallurgiques	454	— Densité des solutions alcooliques	130
CARPIAUX. Analyse d'un miel du Congo.	317	DENIGÈS. Dosage volumétrique de la caséine vraie et des autres albuminoïdes du lait	98
CASSAL ET GERRANS. Nouvelle réaction colorée de l'acide borique.	223	— Dosage de l'azote organique sans appareil distillatoire.	214
CHAPMANN. Essence de houblon.	436	— Dispositif simple pour la destruction des matières organiques.	215
CHAVANNES et BAUBIGNY. Dosage des halogènes dans les composés organiques.	260	— Nouvelle réaction colorée de la cholestérine.	219
CHATELAIN et BRACONNIER. Nouveau réfrigérant.	385	— Réaction microchimique de la strychnine.	296
CHIDDEY. Essai des solutions de cyanures; recherche de l'or.	309	— Recherche de la quinine dans les liquides de l'organisme	340
CHUARD. Dosage de l'acide sulfureux libre dans les vins.	257	DESMOULIÈRE. Action du perchlorure de fer sur l'acide salicylique, le salicylate de méthyle et l'aldéhyde salicylique	85
CIUPERCESCO. Réactif des huiles de sésame et de foie de morue.	231	— Dosage de l'ammoniaque dans les mistelles et les vins de liqueur	369
CLENNEL. Dosage volumétrique du zinc.	182	DONATH et MARGOSCHES. Différenciation des variétés de carbone.	145
CLOWES. Action de l'eau distillée sur le plomb.	186	DOWNER et SCHREIDER. Densité des essences	78
COPAUX. Recherche du nickel en présence du cobalt.	212	DOWZARD. Dosage de la strychnine et de la brucine dans la noix vomique	191
— Dosage du cobalt en présence du nickel.	213	— Essai des huiles de foie de morue à l'oléoréfractomètre.	316
COPPALLE. Recherches sur l'emploi de la litharge dans les essais de plomb par voie sèche.	412	— Recherche et dosage des traces d'arsenic.	392
COURATTE-ARNAUDE. Recherche du bacille de Koch dans les crachats.	66	DUPOUY. Moyen de différencier le lait cru d'avec le lait bouilli	140
CRAANDIJK. Présence de cylindres dans des urines ne renfermant pas d'albumine.	38	— Réaction colorée du chloroforme, du bromoforme et de l'iodoforme.	426
CUNIASSE et SANGLÉ-FERRIÈRE. Dosage des essences dans les absinthes.	17	DURAND (E.). Dosage de l'acide	

	Pages		Pages
malonique par le permanganate de potasse	330	GARDNER, NORTH et NAYLOR. Préparation et titrage du permanganate de potasse.	225
DURAND et BAUD. Caractères de l'huile de capock	328	GARRIGOU. Nature des sulfures contenus dans l'eau de la source Bayen, à Bagnères-de-Luchon.	261
DURIN et SAILLARD. Analyse des mélasses	421	GAUTIER (A.). Localisation de l'arsenic dans quelques organes des animaux et des plantes.	93
DU ROI, KOEHLER et STORCH. Caractérisation du lait stérilisé	313	— Nouvelle méthode pour la recherche de traces d'arsenic.	452
DUYK. Nouveau procédé d'assainissement des eaux au moyen du ferroclore. 13, 53, 88 et	132	GAVARD. Réaction nouvelle de certains alcools.	389
ECALLE. Dosage de la morphine dans les préparations officinales	297	GAWALOWSKI. Titrage de la dureté de l'eau au moyen d'une solution aqueuse de savon .	186
EITNER et KEPPELER. Dosage du soufre et du phosphore dans l'acétylène et autres gaz combustibles	29	GEELMUYDEN. Dosage des éléments azotés de l'eau de mer	430
ELLENBERGER. Composition et propriétés du lait d'ânesse .	399	GERNGROS et ROQUES. Présence du périodate de soude dans les eaux mères de la préparation du thymol iodé. . . .	27
EMICH. Recherche microchimique des alcalis et des acides. .	189	GERRANS et CASSAL. Nouvelle réaction colorée de l'acide borique.	223
ERDMANN. Essence de café. .	272	GOOCH et BLAKE. Dosage de l'acide bromique.	110
FAGES. Formules générales de corrections dans les analyses où l'on effectue une filtration partielle.	252	GOUTAL. Détermination du pouvoir calorifique de la houille. .	1
FAUTO et ZEISEL. Dosage de la glycérine. 35 et	309	GREGG, WERENSKIOLD et HALS. Etude sur les beurres de Norvège	230
FELDMANN. Dosage du tannin. .	318	GRÉGOIRE. La réaction d'Umikoff dans l'examen du lait de femme.	219
FELGENAUER. Titrage des iodures alcalins.	346	— Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau	269
FERRUCIO. Poivre artificiel en grains.	196	GRÉHANT. Composition de l'air des mines de houille. . . .	139
FIESCHI. Dosage des cyanures dans le gaz de houille. . .	387	GRIGGI. Hétol-caféine	196
FISCHER et HARRIES. Appareil pour la distillation dans le vide.	305	GRUEBER. Causes de la saveur et de l'odeur de betterave dans le lait.	193
FLEURENT. Détermination de la valeur boulangère des farines au moyen du gliadimètre. .	6	GRUNHUT et FRÉSÉNIUS. Dosage de l'acide sulfureux dans les conserves de fruits sulfités . .	152
— Analyse des blés durs et constitution de leur gluten. .	43	GUÉRIN. Caractérisation du galaccol.	142
FOUARD. Dosage rapide du beurre dans le lait.	208	— Caractérisation de la strychnine par le réactif de Wenzell. .	298
FRANK et MARCKWALD. Essai de la gutta-percha.	228	HALPHEN. Recherche de l'huile de résine dans les huiles minérales.	9
FRANKFORTER. Isopyroïne ; ses caractères.	319	— Analyse et différenciation des mistelles et des vins de liqueurs 246 et	291
FRANKEL. Coloration artificielle des viandes, saucissons, etc.	194	HALS, WERENSKIOLD et GREGG. Etude sur les beurres de Norvège	230
FRERICHS. Recherche et dosage du plomb, du cuivre et du fer dans l'eau.	268	HARRIES et FISCHER. Appareil pour la distillation dans le vide	305
FRÉSÉNIUS. Recherche et dosage du fluor dans les végétaux. .	222		
FRÉSÉNIUS et GRUNHUT. Dosage de l'acide sulfureux dans les conserves de fruit sulfités. .	152		
FUHS. Recherche de l'albumine dans l'urine	192		
GANASSINI. Recherche des acides minéraux dans le vinaigre. .	347		

	Pages		Pages
HARRISON. Dosage du sucre au moyen de la liqueur de Fehling	436	— Recherche du beurre de coco dans le beurre	441
HARVEY. Dosage de l'acide salicylique	358	JOLLES. Dosage de l'albumine dans l'urine	77
HEDEBRAND. Dosage de l'acide borique dans les végétaux	225	— Dosage volumétrique de l'acide urique dans l'urine	312
— Détermination colorimétrique de l'acide borique au moyen du boromètre	428	JONG (de). Nouveau réactif de l'arsenic	104
HELCH. Recherche de l'apomorphine dans le chlorhydrate de morphine	490	JORISSEN. Réaction de l'hydrazine	126
HILLEBRAND. Analyse des minéraux et des roches et leur séparation au moyen des solutions denses	146	— Recherche des peroxydes dans l'éther	201
HINRICHS. Essai du chloral	235	KAISER. Réaction colorée des matières ligneuses ; analyse du papier	36
HIRSCHSOHN. Réaction de la quinine et de la quinidine	75	KATZ. Entonnoir de Büchner pour la filtration dans le vide	76
— Réaction de la cholestérine	76	KENRICH (Ed. et F.). Dosage de l'acide tartrique dans les produits tartreux commerciaux au moyen de la polarimétrie	110
HOLLARD. Application de la théorie des piles à la séparation quantitative des métaux ; séparation du nickel et du zinc	121	KEPPELER et EITNER. Dosage du soufre et du phosphore dans l'acétylène et autres gaz combustibles	29
— Dosage électrolytique du plomb	164	KIPPENBERGER. Dosage des iodures en mélange avec d'autres sels	221
— Influence de la nature de la cathode sur la séparation électrolytique des métaux ; séparation du zinc et du cadmium	202	KOCKEL. Différenciation du sang de l'homme d'avec le sang des animaux	316
— Séparation et dosage du zinc par électrolyse	205	KOEHLER, Du Roi et STORCH. Caractérisation du lait stérilisé	313
— Séparation et dosage de l'antimoine par électrolyse	281	KOHRs. Pissette pour analyse quantitative	458
— Analyse du nickel industriel	401	KONINCK. Appareil pour effectuer le dosage du zinc dans les poussières de zinc	265
HOLLARD ET BERTIAUX. Séparation électrolytique du manganèse d'avec le fer, de l'aluminium d'avec le fer ou le nickel, du zinc d'avec le fer	324 et 373	KRAEMER et SARNOW. Détermination du point de fusion de l'asphalte	227
JABLIN-GONNET. Falsification des cafés par l'oxyde de fer	259	KÜSTER et DAHMER. Action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions d'acide arsénieux	105
— Présence normale de l'acide salicylique dans les merises	371	LADENBURG. Méthodes de dosage de l'ozone	223
JAECKLE. Composition de la graisse humaine	193	LANGE. Préparation des liqueurs titrées d'acide sulfurique par électrolyse	66
JAKABHASY. Rhubarbe de Chine et rhubarbe d'Europe	195	LECLÈRE. Emploi de l'acide formique pour l'analyse des silicates	339
JAMES ET RITCHEY. Dosage de l'eau dans l'hypochlorite de chaux	104	LECOCQ. Analyse des huiles de graissage	32
— Dosage du chlore libre, des hypochlorites et des chlorates	143	LECOCQ et PROST. Dosage du plomb et de l'argent dans les minerais cuivreux et antimoniens	427
JEAN (Ferdinand). Analyse des jaunes d'œufs	51	LE COMTE. Préparation de l'iodoforme au moyen de l'acétylène	27
— Analyses de poudres de pyrèthre	285	LÉDÉ. Examen rapide du lait au domicile des nourrissons	264
— Compte rendu des Congrès internationaux d'hygiène et de laiterie à Bruxelles	374	LEDUC. Différenciation des chaux	

Pages	Pages		
grasses d'avec les chaux hydrauliques.	411	MAYNARD. Dosage de la chaux libre dans les ciments.	57
LEGRAND. Analyse des superphosphates.	225	MEILLÈRE. Dosage électrolytique du plomb	187
LEIDIÉ et QUENESSSEN. Analyse des osimures d'iridium	241	MERCIER. Préparation du nitromolybdate d'ammoniaque pour le dosage de l'acide phosphorique	185
LENORMAND. Dosage des matières organiques dans les eaux et, en particulier, dans les eaux salées.	388	METZGER. Dosage du thorium et sa séparation d'avec le cérium, le lanthane et le didyme	67
LEUSCHER et RIECHELMANN. Recherche du bois de santal dans le cacao et le chocolat.	235	— Analyse de la monazite.	100
LEYS. Dosage du sucre dans les chocolats.	49 et 175	MILBAUER. Dosage et séparation des cyanates, cyanures, sulfocyanures et sulfures	183
— Dosage de la matière grasse dans les chocolats et fromages	286 et 360	MINEX. L'oxyde de fer en solution alcoolique.	176
LIECHTI et RITTER. Dosage de l'acide azotique par la méthode de Schloesing.	302	MOERNER. Réaction colorée de la tyrosine.	233
LIETI. Dosage de l'amidon	233	MONFET. Dosage des phénols dans l'urine et les fèces.	425
LINET. Transformation des hydrates de carbone de l'orge au cours de la germination.	405	MOUGNAUD. Dosage des acides volatils dans les corps gras.	61
LINDSAY. Dosage colorimétrique du soufre dans le fer en saumon	151	MOULIN. Dosage de la vanilline dans la vanille.	177
LOTT. Décomposition de l'acide salicylique par les moisissures	226	MOUREU. Composition des gaz de plusieurs eaux minérales.	94
LUNGE. Rapport de la Commission des indicateurs du Congrès de chimie de Berlin.	347	MULLER. Essai des colles et gélatines.	229
LYONS. Dosage de la résine dans le jalap.	228	MURARO. Dosage spectroscopique de l'acide borique.	155
MAI. Appareil pour le dosage colorimétrique de l'acide arsénieux	345	NAKAYAMA. Recherche de la bile dans l'urine.	232
MANGET et MARION. Recherche et dosage de traces d'ammoniaque dans l'eau.	83	NANNINGA. Etudes sur le thé	355
— Réactif des aldéhydes	207	NAYLOR, GARDNER et NORTH. Préparation et titrage du permanganate de potasse.	225
MANSEAU. Réaction d'identité de la cryogénine	300	NEANDER. Essai des vernis à l'huile de lin.	232
MARC. Détermination volumétrique du chlore	394	NEUBERG. Séparation du mercure dans le dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl.	31
MARCKWALD et FRANK. Essai de la gutta-percha	228	NEVEU. Essai du platine et de ses alliages avec les métaux précieux.	161
MARGOSCHES et DONATH. Différenciation des variétés de carbone	145	NICOLARDOT. Dosage du vanadium dans les alliages.	337
MARION et MANGET. Recherche et dosage de traces d'ammoniaque dans l'eau	83	NIHOUL. Recherche et dosage de l'acide sulfurique dans le cuir.	306
— Réactif des aldéhydes	207	NORTH, GARDNER et NAYLOR. Préparation et titrage du permanganate de potasse.	225
MARTIN (E.). Détermination chimique du degré alcoolique des vins.	341	PÆPE (de). Titrage du chlorure de chaux.	305
MATHIEU. Dose de sulfate de potasse contenue dans les vins de liqueur	295	PAGUIREF. Dosage de la chaux à l'état d'oxalate.	222
MAURIZIO. Détermination de la valeur boulangère des farines.	460	PATERSON. Essai de l'ipécacuanha.	399
		PAULMANN. Appareil pour l'absorption du chlore	394
		PAYET et BILLARD. Essai domestique du lait.	372
		PELTAIZOT. Recherche du bacille	

	Pages		Pages
de la tuberculose dans les crachats	427	cherche du bois de santal dans le cacao et le chocolat.	235
PERCY RICHARDS. Dosage de l'or, de l'argent et du platine dans les alliages.	105	RIEGLER. Dosage gravimétrique et gazométrique de l'acide phosphorique par le procédé molybdique.	107
PETERSEN. Dosage du soufre par l'eau oxygénée.	455	— Réaction générale des aldéhydes.	226
PHILIPPE. Sur l'huile de capock.	18	RISPAL et ALLAY. Analyse du liquide provenant d'un kyste du pancréas.	301
POLLACCI. Analyse du marbre de Carrare	156	RITCHEY et JAMES. Dosage de l'eau dans l'hypochlorite de chaux.	104
POLLATSCHEK. Succédanés du beurre de cacao	315	— Dosage du chlore libre, des hypochlorites et des chlorates.	143
PORCHER et BRISAC. Appareil pour le dosage de l'azote.	23	RITTER et LIECHT. Dosage de l'acide azotique par la méthode de Schloesing.	302
POZZI-ESCOT. Séparation et dosage du manganèse.	88	ROBIN. Dosage et séparation de la baryte, de la strontiane et de la chaux	445
PREGI. Appareil à sécher dans le vide à une température constante	397	RODILLON. Réaction d'identité du pyramidon.	263
PROELSS. Réactions différentielles de la cocaïne et de l'ecgonine	76	ROQUES et GERNGROSS. Présence du periodate de soude dans les eaux mères de la préparation du thymol iodé.	27
PROKSCH. Recherche de la rhubarbe dans l'urine	232	ROSAM. Conservation du lait au moyen du peroxyde d'hydrogène.	356
PROST et LECOCQ. Dosage du plomb et de l'argent dans les minerais cuivreux et antimonieux	427	ROSSING. Dosage du sulfure de calcium dans le noir animal.	75
PROST et VON WINIWARTER. Dosage de l'arsenic dans les minerais et les sous-produits métallurgiques.	390	RUFFIN. Réglementation des méthodes d'analyse du lait.	278
PROTHIERE. Procédé de préparation rapide de l'hydrogène sulfuré par l'action du soufre sur la vaseline	59	RUOSS. Dosage du tannin au moyen des sels ferriques.	115
PROTHIERE et DELLÉ REVAUD. Conservation des solutions titrées de sulfure de sodium.	386	RUPPIN. Recherche de la viande de cheval.	194
QUENESSEN. Nouveau brûleur à gaz	283	RUST. Titrage des solutions de permanganate de potasse par les oxalates	149
QUENESSEN et LEIDIE. Analyse des osmiures d'iridium	241	SAILLARD et DURIN. Analyse des mélasses.	421
RAAB et WESSELY. Dosage du manganèse à l'état de sulfure	457	SANGLÉ-FERRIERE et CUNIASSE. Dosage des essences dans les absinthes.	17
RACZOWSKI et BORDAS. Diminution du taux des lécithines dans les laits chauffés	168	— Analyse de l'alcool ayant servi à la préparation des absinthes.	41
RAIKOW. Entonnoir à glace	357	— Recherche de l'alcool méthylique dans les absinthes.	82
— Entonnoir à chauffage par la vapeur	357	— Détermination de l'indice d'iode des essences.	127
— Nouveaux flacons laveurs et à absorption	396	— Analyse des apéritifs amers.	169
REICHARD. Dosage du potassium sous forme de picrate.	67	SARNOW et KRAEMER. Détermination du point de fusion de l'asphalte.	227
— Recherche du cobalt en présence du nickel.	106	SAUL. Réactif du lait cru	272
— Recherche de la morphine.	189	SCALA ALBERTO. Moyen de reconnaître l'addition d'eau et du lait de chèvre au lait de vache.	273
REVAUD (Dellé) et PROTHIERE. Conservation des solutions titrées de sulfure de sodium	386	SCHAEER. Réaction du biuret et	
RICHARD. Dosage des iodures solubles.	26		
RIEHELMANN et LEUSCHER. Re-			

Pages	Pages
réaction des sucres avec la solution cuivrique alcaline	solution citro-ammoniacale servant au dosage de l'acide phosphorique
SCHLOSSBERG. Emploi de l'eau oxygénée en chimie analytique	273
SCHREINER et DOWNER. Densité des essences	25
SCOTT SMITH et ALLEN. Recherche de la morphine dans les préparations galéniques	384
SELLIER (G.). Dosage de l'urée ; nouvel uréomètre	39
SIGALAS. Mesure du pouvoir isolant thermique et de la viscosité de quelques corps gras alimentaires	36
SJOLLEMA. Analyse de l'huile de lin	37
STOENESCO. Différenciation du sang de l'homme d'avec celui des animaux	227
STOLLE. Dosage volumétrique de l'hydrazine et titrage des solutions d'iode au moyen du sulfate d'hydrazine	35
STORCH, DU ROI et KOEHLER. Caractérisation du lait stérilisé	188
STRITAR et ZEISEL. Dosage de la cellulose	225
TAFFE. Recherche de l'acide salicylique dans les aliments	236
TAYLOR. Séparation du nickel et du cobalt	399
TERVET. Nouvel appareil laveur à potasse	457
TEYXERA. Sucrose	457
THOMPSON. Dosage volumétrique du tannin	230
THORPE. Détermination électrolytique de petites quantités d'arsenic dans la bière	457
TOLMAN. Recherche de l'huile de coton dans l'huile d'olive au moyen de la réaction de Becchi	265
TRILLAT. Dosage de la glycérine dans le vin	390
— Recherche du plomb et du manganèse	36
TRUCHOT. Sur le creuset de Gooch	195
UTZ. Caractérisation de l'huile de coton par la réaction d'Halphen	429
VADAM. Rapport de l'urée aux matières fixes de l'urine ; évaluation de ces dernières par l'extracto-densimètre	461
VAN RIJN. Composition du suc de réglisse	131
VARGES. Conservation des échantillons d'urine destinés à l'analyse	399
VERWEIJ. Conservation de la	434
	35 et 309
	77
	317

